



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102511071 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 03

(21) 申请号 201180003959. 5

B22F 1/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 03. 28

B22F 3/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C22C 38/00 (2006. 01)

2010-081963 2010. 03. 31 JP

H01F 1/053 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

H01F 1/08 (2006. 01)

2012. 03. 22

C22C 33/02 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/JP2011/057570 2011. 03. 28

JP 2009-259956 A, 2009. 11. 05, 第

[0017]-[0035] 段, 附图 1-4.

(87) PCT申请的公布数据

JP 平 7-263265 A, 1995. 10. 13, 第 [0013]

W02011/125589 JA 2011. 10. 13

段.

(73) 专利权人 日东电工株式会社

JP 平 7-240331 A, 1995. 09. 12, 全文.

地址 日本大阪

JP 2005-203555 A, 2005. 07. 28, 全文.

(72) 发明人 尾关出光 久米克也 平野敬祐

审查员 韩伟

大牟礼智弘 太白启介 尾崎孝志

(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

(51) Int. Cl.

H01F 41/02 (2006. 01)

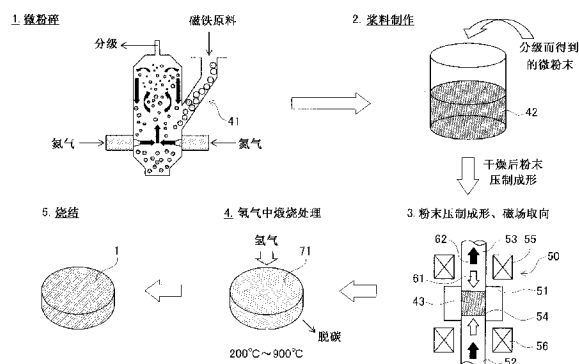
权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 14 页

(54) 发明名称

永久磁铁及永久磁铁的制造方法

(57) 摘要

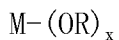
本发明提供可以使有机金属化合物中所含的 V、Mo、Zr、Ta、Ti、W 或 Nb 偏在地配置于磁铁的晶粒间界处的永久磁铁及永久磁铁的制造方法。在粉碎而得到的钕磁铁的微粉末中加入添加有 $M-(OR)_x$ (式中, M 为 V、Mo、Zr、Ta、Ti、W 或 Nb, R 为由烃构成的取代基, 可以为直链或支链, x 为任意的整数) 表示的有机金属化合物的有机金属化合物溶液, 使有机金属化合物均匀地附着于钕磁铁的粒子表面。然后, 将粉末压制成形而得到的成形体在氢气气氛中在 $200^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 下保持几小时, 由此进行氢气中煅烧处理。然后, 进行烧结, 由此制造永久磁铁。



1. 一种永久磁铁的制造方法,其特征在于,包括以下工序:

将磁铁原料粉碎为磁铁粉末的工序,

通过在所述粉碎而得到的磁铁粉末中添加以下结构式表示的有机金属化合物,使所述有机金属化合物附着到所述磁铁粉末的粒子表面的工序,



式中, M 为 V、Mo、Zr、Ta、Ti、W 或 Nb, R 为烷基,可以为直链或支链, x 为任意的整数,

通过将粒子表面附着有所述有机金属化合物的所述磁铁粉末成形而形成成形体的工序,

对所述成形体进行氢气中煅烧处理的工序,和

将氢气中煅烧处理后的所述成形体烧结的工序;并且

在所述氢气中煅烧处理中,使所述有机金属化合物热分解而使得制造的永久磁铁的残留碳量为 0.15 重量 % 以下。

2. 如权利要求 1 所述的永久磁铁的制造方法,其特征在于,所述结构式中的 R 为碳原子数 2~6 的烷基中的任意一种。

永久磁铁及永久磁铁的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及永久磁铁以及永久磁铁的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,对于在混合动力车、硬盘驱动器等中使用的永磁电动机,要求小型轻量化、高输出功率化以及高效率化。而且,在上述永磁电动机中实现小型轻量化、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,要求薄膜化和进一步提高磁特性。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 基磁铁作为永磁电动机用的永久磁铁使用。

[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)进行微细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冲压成形为所需的形状。然后,通过将成形为所需形状的固形磁铁粉末在预定温度(例如,Nd-Fe-B 基磁铁为 $800^\circ\text{C} \sim 1150^\circ\text{C}$)烧结来制造。

[0004] 另一方面,Nd-Fe-B 等 Nd 基磁铁存在耐热温度低的问题。因此,在将 Nd 基磁铁用于永磁电动机的情况下,在将该电动机连续驱动时磁铁的矫顽力和剩余磁通密度缓慢下降。因此,在将 Nd 基磁铁用于永磁电动机的情况下,为了提高 Nd 基磁铁的耐热性,添加磁各向异性高的 Dy(镝)或 Tb(铽)以进一步提高磁铁的矫顽力。

[0005] 另一方面,也考虑不使用 Dy 或 Tb 而提高磁铁的矫顽力。例如,对于永久磁铁的磁特性而言,已知磁铁的磁特性是由单畴颗粒理论来指导的,因此如果将烧结体的晶粒直径微小化,则磁性能基本上会提高。在此,为了将烧结体的晶粒直径微小化,需要烧结前的磁铁原料的粒径也微小化。但是,即使将微粉碎为微小粒径的磁铁原料成形和烧结,在烧结时也会发生磁铁粒子的晶粒生长,因此烧结后的烧结体的晶粒直径比烧结前增大,从而不能实现微小的晶粒直径。而且,晶粒直径增大时,在晶粒内产生的磁畴壁容易迁移,因此矫顽力显著下降。

[0006] 因此,作为抑制磁铁粒子的晶粒生长的手段,考虑在烧结前的磁铁原料中添加抑制磁铁粒子的晶粒生长的材料(以下称为晶粒生长抑制剂)的方法。根据该方法,通过用例如熔点高于烧结温度的金属化合物等晶粒生长抑制剂覆盖烧结前的磁铁粒子的表面,可以抑制烧结时的磁铁粒子的晶粒生长。例如,在日本特开 2004-250781 号公报中将磷作为晶粒生长抑制剂添加到磁铁粉末中。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献 1:日本专利第 3298219 号公报(第 4 页、第 5 页)

[0010] 专利文献 2:日本特开 2004-250781 号公报(第 10 ~ 12 页、图 2)

发明内容

[0011] 但是,如所述专利文献 2 所述通过预先使晶粒生长抑制剂包含在磁铁原料的锭内而添加到磁铁粉末中时,烧结后晶粒生长抑制剂不位于磁铁粒子的表面而是扩散到磁铁粒子内。结果,不能充分地抑制烧结时的晶粒生长,并且也会引起磁铁的剩余磁通密度下降。另外,虽然通过抑制晶粒生长可以将烧结后的各磁铁粒子微小化,但是当烧结后的各磁铁粒子处于密集状态时,认为交换相互作用会在各磁铁粒子间传播。结果,从外部施加磁场的情况下,存在容易产生各磁铁粒子的反磁化从而矫顽力下降的问题。

[0012] 本发明为了消除所述现有问题而创立,其目的在于提供通过在磁铁粉末中添加 $M-(OR)_x$ (式中, M 为 V、Mo、Zr、Ta、Ti、W 或 Nb, R 为由烃构成的取代基,可以为直链或支链, x 为任意的整数) 表示的有机金属化合物,可以有效地将有机金属化合物中所含的 V、Mo、Zr、Ta、Ti、W 或 Nb 偏在配置(偏在配置)于磁铁的晶粒间界处,可以抑制烧结时磁铁粒子的晶粒生长,并且通过将磁铁粒子间的交换相互作用切断,可以阻碍各磁铁粒子的反磁化,从而可以提高磁性能的永久磁铁及永久磁铁的制造方法。

[0013] 为了实现所述目的,本发明的永久磁铁的特征在于,通过以下工序制造:将磁铁原料粉碎为磁铁粉末的工序,通过在所述粉碎而得到的磁铁粉末中添加以下结构式 $M-(OR)_x$ (式中, M 为 V、Mo、Zr、Ta、Ti、W 或 Nb, R 为由烃构成的取代基,可以为直链或支链, x 为任意的整数) 表示的有机金属化合物,使所述有机金属化合物附着到所述磁铁粉末的粒子表面的工序,通过将粒子表面附着有所述有机金属化合物的所述磁铁粉末成形而形成成形体的工序,和将所述成形体烧结的工序。

[0014] 另外,本发明的永久磁铁,其特征在于,形成所述有机金属化合物的金属,在烧结后偏在(偏在)于所述永久磁铁的晶粒间界处。

[0015] 另外,本发明的永久磁铁,其特征在于,所述结构式 $M-(OR)_x$ 中的 R 为烷基。

[0016] 另外,本发明的永久磁铁,其特征在于,所述结构式 $M-(OR)_x$ 中的 R 为碳原子数 2 ~ 6 的烷基中的任意一种。

[0017] 另外,本发明的永久磁铁的制造方法,其特征在于,包括以下工序:将磁铁原料粉碎为磁铁粉末的工序,通过在所述粉碎而得到的磁铁粉末中添加以下结构式 $M-(OR)_x$ (式中, M 为 V、Mo、Zr、Ta、Ti、W 或 Nb, R 为由烃构成的取代基,可以为直链或支链, x 为任意的整数) 表示的有机金属化合物,使所述有机金属化合物附着到所述磁铁粉末的粒子表面的工序,通过将粒子表面附着有所述有机金属化合物的所述磁铁粉末成形而形成成形体的工序,和将所述成形体烧结的工序。

[0018] 另外,本发明的永久磁铁的制造方法,其特征在于,所述结构式 $M-(OR)_x$ 中的 R 为烷基。

[0019] 另外,本发明的永久磁铁的制造方法,其特征在于,所述结构式 $M-(OR)_x$ 中的 R 为碳原子数 2 ~ 6 的烷基中的任意一种。

[0020] 发明效果

[0021] 根据具有所述构成的本发明的永久磁铁,可以有效地使 V、Mo、Zr、Ta、Ti、W 或 Nb 偏在配置于磁铁的晶粒间界处。结果,可以抑制烧结时磁铁粒子的晶粒生长,并且通过将磁铁粒子间的交换相互作用切断,可以阻碍各磁铁粒子的反磁化,从而可以提高磁性能。另外,可以以比以往少的量添加 V、Mo、Zr、Ta、Ti、W 或 Nb,因此可以抑制剩余磁通密度的下降。

[0022] 另外,根据本发明的永久磁铁,由于作为高熔点金属的 V、Mo、Zr、Ta、Ti、W 或 Nb 在

烧结后偏在于磁铁的晶粒间界处,因此偏在于晶粒间界处的 V、Mo、Zr、Ta、Ti、W 或 Nb 可以抑制烧结时磁铁粒子的晶粒生长,并且通过将烧结后磁铁粒子间的交换相互作用切断,可以阻碍各磁铁粒子的反磁化,从而可以提高磁性能。

[0023] 另外,根据本发明的永久磁铁,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,因此可以容易地进行有机金属化合物的热分解。结果,例如在烧结前在氢气气氛中进行磁铁粉末或成形体的煅烧时,可以更可靠地减少磁铁粉末或成形体中的碳量。由此,可以抑制烧结后的磁铁的主相内析出 α Fe,可以将磁铁整体致密地烧结,可以防止矫顽力下降。

[0024] 另外,根据本发明的永久磁铁,作为添加到磁铁粉末中的有机金属化合物,使用由碳原子数 2 ~ 6 的烷基构成的有机金属化合物,因此可以在低温下进行有机金属化合物的热分解。结果,例如在烧结前在氢气气氛中进行磁铁粉末或成形体的煅烧时,可以更容易地对全部磁铁粉末或成形体整体进行有机金属化合物的热分解。即,通过煅烧处理,可以更可靠地减少磁铁粉末或成形体中的碳量。

[0025] 另外,根据本发明的永久磁铁的制造方法,可以制造有效地使少量的 V、Mo、Zr、Ta、Ti、W 或 Nb 偏在于磁铁的晶粒间界处的永久磁铁。结果,制造的永久磁铁中,可以抑制烧结时磁铁粒子的晶粒生长,并且通过将磁铁粒子间的交换相互作用切断,可以阻碍各磁铁粒子的反磁化,从而可以提高磁性能。另外,可以以比以往少的量添加 V、Mo、Zr、Ta、Ti、W 或 Nb,因此可以抑制剩余磁通密度的下降。

[0026] 另外,根据本发明的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,因此可以容易地进行有机金属化合物的热分解。结果,例如在烧结前在氢气气氛中进行磁铁粉末或成形体的煅烧时,可以更可靠地减少磁铁粉末或成形体中的碳量。由此,可以抑制烧结后的磁铁的主相内析出 α Fe,可以将磁铁整体致密地烧结,可以防止矫顽力下降。

[0027] 另外,根据本发明的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,使用由碳原子数 2 ~ 6 的烷基构成的有机金属化合物,因此可以在低温下进行有机金属化合物的热分解。结果,例如在烧结前在氢气气氛中进行磁铁粉末或成形体的煅烧时,可以更容易地对全部磁铁粉末或成形体整体进行有机金属化合物的热分解。即,通过煅烧处理,可以更可靠地减少磁铁粉末或成形体中的碳量。

附图说明

[0028] 图 1 是表示本发明的永久磁铁的整体图。

[0029] 图 2 是将本发明的永久磁铁的晶粒间界附近放大表示的示意图。

[0030] 图 3 是表示强磁体的磁畴结构的示意图。

[0031] 图 4 是将本发明的永久磁铁的晶粒间界附近放大表示的示意图。

[0032] 图 5 是表示本发明的永久磁铁的第一制造方法中的制造工序的说明图。

[0033] 图 6 是表示本发明的永久磁铁的第二制造方法中的制造工序的说明图。

[0034] 图 7 是表示进行氢气中煅烧处理的情况和不进行氢气中煅烧处理的情况下氧量的变化的图。

[0035] 图 8 是表示实施例 1 ~ 4 和比较例 1、2 的永久磁铁的永久磁铁中的残留碳量的图。

[0036] 图 9 是表示实施例 1 的永久磁铁的烧结后的 SEM 照片及晶粒间界相的元素分析结果的图。

[0037] 图 10 是表示实施例 2 的永久磁铁的烧结后的 SEM 照片及晶粒间界相的元素分析结果的图。

[0038] 图 11 是实施例 2 的永久磁铁的烧结后的 SEM 照片以及在与 SEM 照片相同的视野中绘制 Nb 元素的分布状态而得到的图。

[0039] 图 12 是表示实施例 3 的永久磁铁的烧结后的 SEM 照片及晶粒间界相的元素分析结果的图。

[0040] 图 13 是实施例 3 的永久磁铁的烧结后的 SEM 照片以及在与 SEM 照片相同的视野中绘制 Nb 元素的分布状态而得到的图。

[0041] 图 14 是表示实施例 4 的永久磁铁的烧结后的 SEM 照片及晶粒间界相的元素分析结果的图。

[0042] 图 15 是实施例 4 的永久磁铁的烧结后的 SEM 照片以及在与 SEM 照片相同的视野中绘制 Nb 元素的分布状态而得到的图。

[0043] 图 16 是表示比较例 1 的永久磁铁的烧结后的 SEM 照片的图。

[0044] 图 17 是表示比较例 2 的永久磁铁的烧结后的 SEM 照片的图。

[0045] 图 18 是表示对于实施例 5 与比较例 3、4 的永久磁铁改变煅烧温度条件而制造的多个永久磁铁中的碳量的图。

具体实施方式

[0046] 以下,对于将本发明的永久磁铁及永久磁铁的制造方法具体化的实施方式,参考附图进行详细说明。

[0047] [永久磁铁的构成]

[0048] 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 具有圆柱形,但是,永久磁铁 1 的形状根据成形中使用的腔室的形状而变化。

[0049] 作为本发明的永久磁铁 1,例如使用 Nd-Fe-B 基磁铁。另外,用于提高永久磁铁 1 的矫顽力的 Nb(铌)、V(钒)、Mo(钼)、Zr(锆)、Ta(钽)、Ti(钛)或 W(钨)偏在于形成永久磁铁 1 的各晶粒的界面(晶粒间界)处。另外,各成分的含量设定为,Nd:25~37 重量%、Nb、V、Mo、Zr、Ta、Ti、W 中的任意一种(以下称为 Nb 等):0.01~5 重量%、B:1~2 重量%、Fe(电解铁):60~75 重量%。另外,为了提高磁特性,也可以含有少量其它元素如 Co、Cu、Al、Si 等。

[0050] 具体而言,本发明的永久磁铁 1,如图 2 所示,通过在构成永久磁铁 1 的 Nd 晶粒 10 的晶粒的表面部分(外壳)处,生成用作为高熔点金属的 Nb 等置换一部分 Nd 而得到的层 11(以下称为高熔点金属层 11),使 Nb 等偏在于 Nd 晶粒 10 的晶粒间界处。图 2 是将构成永久磁铁 1 的 Nd 晶粒 10 放大表示的图。另外,高熔点金属层 11 优选为非磁性。

[0051] 在此,本发明中 Nb 等的置换,如后所述,通过在将粉碎而得到的磁铁粉末成形前添加含有 Nb 等的有机金属化合物来进行。具体而言,在将添加有含有 Nb 等的有机金属化合物的磁铁粉末烧结时,通过湿式分散而在 Nd 晶粒 10 的粒子表面均匀附着的该有机金属

化合物中的 Nb 等,扩散进入 Nd 晶粒 10 的结晶生长区域而进行置换,形成图 2 所示的高熔点金属层 11。另外, Nd 晶粒 10 例如由 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 金属间化合物构成,高熔点金属层 11 例如由 NbFeB 金属间化合物构成。

[0052] 另外,本发明中,特别是如后所述,将由 $\text{M}-(\text{OR})_x$ (式中, M 为 V、Mo、Zr、Ta、Ti、W 或 Nb, R 为由烃构成的取代基,可以为直链或支链, x 为任意的整数) 表示的含有 Nb 等的有机金属化合物(例如,乙醇铌、正丙醇铌、正丁醇铌、正己醇铌等)添加到有机溶剂中,并在湿式状态下与磁铁粉末混合。由此,可以使含有 Nb 等的有机金属化合物在有机溶剂中分散,并将含有 Nb 等的有机金属化合物均匀地附着到 Nd 晶粒 10 的粒子表面。

[0053] 在此,作为满足所述 $\text{M}-(\text{OR})_x$ (式中, M 为 V、Mo、Zr、Ta、Ti、W 或 Nb, R 为由烃构成的取代基,可以为直链或支链, x 为任意的整数) 结构式的有机金属化合物,有金属醇盐。金属醇盐,由通式 $\text{M}-(\text{OR})_n$ (M:金属元素, R:有机基团, n:金属或半金属的价数) 表示。另外,作为形成金属醇盐的金属或半金属,可以列举 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。但是,本发明中特别地使用高熔点金属。另外,如后所述,从防止烧结时与磁铁的主相的相互扩散的目的考虑,在高熔点金属中特别优选 V、Mo、Zr、Ta、Ti、W 或 Nb。

[0054] 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,从通过低温分解抑制残留碳的目的考虑,使用低分子量醇盐。另外,碳原子数 1 的甲醇盐,由于易于分解且难以操作,因此特别优选使用作为 R 中所含的碳原子数 2~6 的醇盐的乙醇盐、甲醇盐、异丙醇盐、丙醇盐、丁醇盐等。即,本发明中,作为特别添加到磁铁粉末中的有机金属化合物,期望使用 $\text{M}-(\text{OR})_x$ (式中, M 为 V、Mo、Zr、Ta、Ti、W 或 Nb, R 为烷基,可以为直链或支链, x 为任意的整数) 表示的有机金属化合物,更优选 $\text{M}-(\text{OR})_x$ (式中, M 为 V、Mo、Zr、Ta、Ti、W 或 Nb, R 为碳原子数 2~6 的烷基中的任意一种,可以为直链或支链, x 为任意的整数) 表示的有机金属化合物。

[0055] 另外,如果将通过粉末压制成形而形成的成形体在适当的烧结条件下烧结,则可以防止 Nb 等扩散渗透(固溶)到 Nd 晶粒 10 内。由此,在本发明中,虽然添加 Nb 等,但是可以使 Nb 等在烧结后仅仅偏在于晶粒间界面处。结果,作为晶粒整体(即,作为烧结磁铁整体),成为核心的 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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(外部磁场强度为 0 时的磁通密度)的下降。

[0056] 另外,一般而言,当烧结后的 Nd 晶粒 10 处于密集状态时,认为交换相互作用在各 Nd 晶粒 10 间传播。结果,在从外部施加磁场的情况下,容易产生各晶粒的反磁化,即使假设能够使烧结后的晶粒各自成为单磁畴结构,矫顽力也会下降。但是,本发明中,利用在 Nd 晶粒 10 的表面涂敷的非磁性的高熔点金属层 11,将 Nd 晶粒 10 间的交换相互作用切断,从而即使在从外部施加磁场的情况下,也可以阻碍各晶粒的反磁化。

[0057] 另外,在 Nd 晶粒 10 的表面涂敷的高熔点金属层 11,在永久磁铁 1 的烧结时也作为抑制 Nd 晶粒 10 的平均粒径增加的所谓晶粒生长的手段起作用。以下,使用图 3 对高熔点金属层 11 抑制永久磁铁 1 的晶粒生长的机理进行说明。图 3 是表示强磁体的磁畴结构的示意图。

[0058] 一般而言,作为在结晶与另一结晶间残留的不连续边界面的晶粒间界,具有过剩

的能量,因此在高温下引起使能量下降的晶粒间界迁移。因此,在高温(例如,对于Nd-Fe-B基磁铁而言为800℃~1150℃)下进行磁铁原料的烧结时,小的磁铁粒子收缩而消失,产生残留的磁铁粒子的平均粒径增加的所谓晶粒生长。

[0059] 在此,本发明中,通过添加 $M-(OR)_x$ (式中,M为V、Mo、Zr、Ta、Ti、W或Nb,R为由烃构成的取代基,可以为直链或支链,x为任意的整数)表示的有机金属化合物,如图3所示,使作为高熔点金属的Nb等偏在于磁铁粒子的界面处。从而,通过该偏在化的(偏在化された)高熔点金属,可以阻碍高温时产生的晶粒间界的迁移,可以抑制晶粒生长。

[0060] 另外,Nd晶粒10的粒径D期望为约0.2μm~约1.2μm,优选约0.3μm。另外,高熔点金属层11的厚度d如果为约2nm,则可以抑制烧结时Nd磁铁粒子的晶粒生长,并且,可以切断Nd晶粒10间的交换相互作用。但是,高熔点金属层11的厚度d过大时,不表现磁性的非磁性成分的含有率增大,因此剩余磁通密度下降。

[0061] 另外,作为使高熔点金属偏在于Nd晶粒10的晶粒间界处的构成,可以如图4所示为使包含高熔点金属的粒子12在Nd晶粒10的晶粒间界处点缀式存在的构成。即使是图4所示的构成,也可以得到同样的效果(抑制晶粒生长、切断交换相互作用)。另外,高熔点金属如何偏在于Nd晶粒10的晶粒间界处,例如可以通过SEM、TEM、三维原子探针法来确认。

[0062] 另外,高熔点金属层11不必是仅仅由Nb化合物、V化合物、Mo化合物、Zr化合物、Ta化合物、Ti化合物或W化合物(以下称为Nb等化合物)构成的层,也可以是包含Nb等化合物与Nd化合物的混合物的层。此时,通过添加Nd化合物而形成包含Nb等化合物与Nd化合物的混合物的层。结果,可以有助于Nd磁铁粉末的烧结时的液相烧结。另外,作为所添加的Nd化合物,期望 NdH_2 、乙酸铈水合物、乙酰丙酮合铈(III)三水合物、2-乙基己酸铈(III)、六氟乙酰丙酮合铈(III)二水合物、异丙醇铈、磷酸铈(III) n 水合物、三氟乙酰丙酮合铈、三氟甲磺酸铈等。

[0063] [永久磁铁的制造方法1]

[0064] 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是表示本发明的永久磁铁1的第一制造方法中的制造工序的说明图。

[0065] 首先,制造由预定分数的Nd-Fe-B(例如,Nd:32.7重量%,Fe(电解铁):65.96重量%,B:1.34重量%)构成的锭。然后,用捣碎机或破碎机等将锭粗粉碎为约200μm的大小。或者,将锭溶解,通过薄带铸轧法制作薄片,并用氢粉碎法进行粗粉化。

[0066] 然后,将粗粉碎而得到的磁铁粉末在(a)氧含量实质上为0%的氮气、Ar气、He气等惰性气体构成的气氛中、或者(b)氧含量为0.0001~0.5%的氮气、Ar气、He气等惰性气体构成的气氛中,利用喷射式粉碎机41进行微粉碎,得到具有预定尺寸以下(例如,0.1μm~5.0μm)的平均粒径的微粉末。另外,氧浓度实质上为0%,不限于氧浓度完全为0%的情况,是指也可以含有在微粉的表面极微量地形成氧化膜的程度的量的氧。

[0067] 另一方面,制作往通过喷射式粉碎机41微粉碎而得到的微粉末中添加的有机金属化合物溶液。在此,预先将含有Nb等的有机金属化合物添加到有机金属化合物溶液中并使其溶解。另外,作为所溶解的有机金属化合物,期望使用相当于 $M-(OR)_x$ (式中,M为V、Mo、Zr、Ta、Ti、W或Nb,R为碳原子数2~6的烷基中的任意一种,可以为直链或支链,x为任意的整数)的有机金属化合物(例如,乙醇铈、正丙醇铈、正丁醇铈、正己醇铈等)。另外,所溶解的含有Nb等的有机金属化合物的量没有特别限制,优选为使得在烧结后的磁铁中Nb等

的含量为 0.001 重量%~10 重量%,优选 0.01 重量%~5 重量%的量。

[0068] 接着,在通过喷射式粉碎机 41 分级而得到的微粉末中添加上述有机金属化合物溶液。由此,生成磁铁原料的粉末与有机金属化合物溶液混合而成的浆料 42。另外,有机金属化合物溶液的添加在氮气、Ar 气、He 气等惰性气体构成的气氛中进行。

[0069] 然后,在将生成的浆料 42 成形前,预先通过真空干燥等进行干燥,并取出干燥后的磁铁粉末 43。然后,将干燥后的磁铁粉末利用成形装置 50 粉末压制成形为预定的形状。另外,粉末压制成形有将上述干燥后的微粉末填充到腔室中的干式法、和利用溶剂等形成浆料状后填充到腔室中的湿式法,本发明中例示使用干式法的情况。另外,有机金属化合物溶液可以在成形后的煅烧阶段挥发。

[0070] 如图 5 所示,成形装置 50 具圆筒状的模具 51、相对于模具 51 沿上下方向滑动的下冲 52 和同样相对于模具 51 沿上下方向滑动的上冲 53,由它们围成的空间构成腔室 54。

[0071] 另外,在成形装置 50 中,一对磁场发生线圈 55、56 配置在腔室 54 的上下位置,并将磁力线施加到填充在腔室 54 中的磁铁粉末 43 上。施加的磁场例如设定为 1MA/m。

[0072] 而且,在进行粉末压制成形时,首先,将干燥后的磁铁粉末 43 填充到腔室 54 中。然后,驱动下冲 52 和上冲 53,沿箭头 61 的方向对填充到腔室 54 中的磁铁粉末 43 施加压力,进行成形。另外,加压的同时通过磁场产生线圈 55、56 沿与加压方向平行的箭头 62 方向对填充到腔室 54 中的磁铁粉末 43 施加脉冲磁场。由此,使磁场沿所需的方向取向。另外,使磁场取向的方向需要考虑由磁铁粉末 43 成形的永久磁铁 1 所要求的磁场方向来确定。

[0073] 另外,使用湿式法时,可以在对腔室 54 施加磁场的同时注入浆料,并且在注入途中或者注入结束后施加比最初的磁场强的磁场进行湿式成形。另外,也可以以施加方向垂直于加压方向的方式配置磁场产生线圈 55、56。

[0074] 然后,将通过粉末压制成形而形成的成形体 71 在氢气气氛中在 200℃~900℃、更优选 400℃~900℃(例如 600℃)下保持几小时(例如 5 小时),由此进行氢气中煅烧处理。煅烧中的氢气供给量设定为 5L/分钟。在该氢气中煅烧处理中,进行使有机金属化合物热分解从而减少煅烧体中的碳量的所谓脱碳处理。另外,氢气中煅烧处理在使煅烧体中的碳量为 0.15 重量%以下、更优选 0.1 重量%以下的条件下进行。由此,可以通过此后的烧结处理将永久磁铁 1 整体致密地烧结,不会降低剩余磁通密度和矫顽力。

[0075] 在此,通过所述的氢气中煅烧处理煅烧后的成形体 71 中,存在 NdH_3 ,从而存在容易与氧结合的问题,但是,在第一制造方法中,成形体 71 在氢气煅烧后在不与外部气体接触的情况下转移到后述的烧结,因此不需要脱氢工序。烧结中成形体中的氢释出。

[0076] 接着,进行将通过氢气中煅烧处理煅烧后的成形体 71 烧结的烧结处理。另外,作为成形体 71 的烧结方法,除一般的真空烧结以外,也可以使用在将成形体 71 加压的状态下烧结的加压烧结等。例如,通过真空烧结进行烧结时,以预定的升温速度升温到约 800℃~约 1080℃,并保持约 2 小时。在此期间,进行真空烧结,真空度优选设定为 10^{-4} Torr 以下。然后冷却,再在 600℃~1000℃进行 2 小时热处理。烧结的结果是制造了永久磁铁 1。

[0077] 另一方面,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。另外,通过 SPS 烧结进行烧结时,优选:加压值设定为

30MPa,在几Pa以下的真空气氛中以10℃/分钟升温至940℃,然后保持5分钟。然后冷却,再在600℃~1000℃进行2小时热处理。而且,烧结的结果是制造了永久磁铁1。

[0078] [永久磁铁的制造方法2]

[0079] 以下,使用图6对作为本发明的永久磁铁1的另一制造方法的第二制造方法进行说明。图6是表示本发明的永久磁铁1的第二制造方法中的制造工序的说明图。

[0080] 另外,直到生成浆料42为止的工序,与已经使用图5说明过的第一制造方法中的制造工序相同,因此省略说明。

[0081] 首先,在将生成的浆料42成形前,预先通过真空干燥等进行干燥,并取出干燥后的磁铁粉末43。然后,将干燥后的磁铁粉末43在氢气气氛中、在200℃~900℃、更优选400℃~900℃(例如600℃)下保持几小时(例如5小时),由此进行氢气中煅烧处理。煅烧中的氢气供给量设定为5L/分钟。在该氢气中煅烧处理中,进行使残留的有机金属化合物热分解从而减少煅烧体中的碳量的所谓脱碳处理。另外,氢气中煅烧处理在使煅烧体中的碳量为0.15重量%以下、更优选0.1重量%以下的条件下进行。由此,可以通过此后的烧结处理将永久磁铁1整体致密地烧结,不会降低剩余磁通密度和矫顽力。

[0082] 然后,将通过氢气中煅烧处理煅烧后的粉末状的煅烧体82在真空气氛中在200℃~600℃、更优选400℃~600℃下保持1~3小时,由此进行脱氢处理。另外,真空度优选设定为0.1Torr以下。

[0083] 在此,通过所述的氢气中煅烧处理煅烧后的煅烧体82中,存在NdH₃,从而存在容易与氧结合的问题。

[0084] 图7是表示将进行氢气中煅烧处理后的Nd磁铁粉末与未进行氢气中煅烧处理的Nd磁铁粉末分别暴露于氧浓度7ppm和氧浓度66ppm的气氛中时与暴露时间相对应的磁铁粉末内的氧量的图。如图7所示,进行氢气中煅烧处理后的磁铁粉末在暴露于高氧浓度66ppm气氛中时,磁铁粉末内的氧量以约1000秒从0.4%上升到0.8%。另外,即使暴露于低氧浓度7ppm气氛中,磁铁内的氧量以约5000秒也从0.4%上升到相同的0.8%。而且,Nd磁铁粒子与氧结合时,会造成剩余磁通密度或矫顽力下降。

[0085] 因此,在所述脱氢处理中,使通过氢气中煅烧处理生成的煅烧体82中的NdH₃(活性度大)以NdH₃(活性度大)→NdH₂(活性度小)方向逐步进行变化,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磁铁粒子与氧结合,从而不会降低剩余磁通密度和矫顽力。

[0086] 然后,利用成形装置50将进行脱氢处理后的粉末状的煅烧体82粉末压制成形为预定形状。关于成形装置50的详细情况,与已经使用图5说明过的第一制造方法中的制造工序同样,因此省略说明。

[0087] 然后,进行将成形的煅烧体82烧结的烧结处理。另外,烧结处理与上述的第一制造方法同样地通过真空烧结、加压烧结等进行。关于烧结条件的详细情况,与已经说明过的第一制造方法中的制造工序同样,因此省略说明。而且,烧结的结果是制造了永久磁铁1。

[0088] 另外,在上述的第二制造方法中,对粉末状的磁铁粒子进行氢气中煅烧处理,因此与对成形后的磁铁粒子进行氢气中煅烧处理的所述第一制造方法相比,具有可以更容易地对全部磁铁粒子进行有机金属化合物的热分解的优点。即,与所述第一制造方法相比,可以

更可靠地减少煅烧体中的碳量。

[0089] 另一方面,在第一制造方法中,成型体 71 在氢气中煅烧后在不与外部气体接触的情况下转移到烧结,因此不需要脱氢工序。因此,与所述第二制造方法相比,可以简化制造工序。但是,即使在所述第二制造方法中,在氢气中煅烧后在不与外部气体接触的情况下进行烧结时,也不需要脱氢工序。

[0090] 实施例

[0091] 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。

[0092] (实施例 1)

[0093] 实施例 1 的钕磁铁粉末的合金组成,相比于基于化学计量组成的分数 (Nd :26.7 重量%、Fe(电解铁):72.3 重量%、B:1.0 重量%) 提高了 Nd 的比率,例如以重量%计,设定 Nd/Fe/B = 32.7/65.96/1.34。另外,在粉碎而得到的钕磁铁粉末中,添加 5 重量%乙醇铈作为有机金属化合物。另外,煅烧处理通过将成形前的磁铁粉末在氢气气氛中在 600℃保持 5 小时来进行。而且,煅烧中的氢气供给量设定为 5L/分钟。另外,成形后的煅烧体的烧结通过 SPS 烧结进行。另外,其它工序为与上述的[永久磁铁的制造方法 2]同样的工序。

[0094] (实施例 2)

[0095] 将添加的有机金属化合物设定为正丙醇铈。其它条件与实施例 1 相同。

[0096] (实施例 3)

[0097] 将添加的有机金属化合物设定为正丁醇铈。其它条件与实施例 1 相同。

[0098] (实施例 4)

[0099] 将添加的有机金属化合物设定为正己醇铈。其它条件与实施例 1 同样。

[0100] (实施例 5)

[0101] 成形后的煅烧体的烧结通过真空烧结代替 SPS 烧结来进行。其它条件与实施例 1 同样。

[0102] (比较例 1)

[0103] 将添加的有机金属化合物设定为乙醇铈,并且不进行氢气中煅烧处理而烧结。其它条件与实施例 1 同样。

[0104] (比较例 2)

[0105] 将添加的有机金属化合物设定为六氟乙酰丙酮合铈。其它条件与实施例 1 同样。

[0106] (比较例 3)

[0107] 煅烧处理不在氢气气氛中而在 He 气氛中进行。另外,成形后的煅烧体的烧结通过真空烧结代替 SPS 烧结来进行。其它条件与实施例 1 同样。

[0108] (比较例 4)

[0109] 煅烧处理不在氢气气氛中而在真空气氛中进行。另外,成形后的煅烧体的烧结通过真空烧结代替 SPS 烧结来进行。其它条件与实施例 1 同样。

[0110] (实施例与比较例的残留碳量的比较研究)

[0111] 图 8 是分别表示实施例 1~4 和比较例 1、2 的永久磁铁的永久磁铁中的残留碳量[重量%]的图。

[0112] 如图 8 所示,可以看出,实施例 1~4 与比较例 1、2 相比,可以显著降低磁铁粒子中残留的碳量。特别地,实施例 1~4 中,可以使磁铁粒子中残留的碳量为 0.15 重量%以

下,另外,在实施例 2 ~ 4 中,可以使磁铁粒子中残留的碳量为 0.1 重量%以下。

[0113] 另外,将实施例 1 与比较例 1 比较时,可以看出尽管添加相同的有机金属化合物,但是进行氢气中煅烧处理的情况与不进行氢气中煅烧处理的情况相比,可以显著降低磁铁粒子中的碳量。即,可以看出,通过氢气中煅烧处理可以进行使有机金属化合物热分解从而减少煅烧体中的碳量的所谓脱碳处理。结果,可以实现磁铁整体的致密烧结和防止矫顽力下降。

[0114] 另外,将实施例 1 ~ 4 与比较例 2 比较时,可以看出,添加 $M-(OR)_x$ (式中, M 为 V、Mo、Zr、Ta、Ti、W 或 Nb, R 为由烃构成的取代基,可以为直链或支链, x 为任意的整数) 表示的有机金属化合物的情况下,与添加其它有机金属化合物的情况相比,可以显著降低磁铁粒子中的碳量。即,可以看出,通过将添加的有机金属化合物设定为 $M-(OR)_x$ (式中, M 为 V、Mo、Zr、Ta、Ti、W 或 Nb, R 为由烃构成的取代基,可以为直链或支链, x 为任意的整数) 表示的有机金属化合物,可以容易地在氢气中煅烧处理中进行脱碳。结果,可以实现磁铁整体的致密烧结和防止矫顽力下降。另外,如果使用由烷基构成的有机金属化合物、更优选由碳原子数 2 ~ 6 的烷基构成的有机金属化合物作为特别添加的有机金属化合物,则在氢气气氛中对磁铁粉末进行煅烧时,可以在低温下进行有机金属化合物的热分解。由此,可以更容易地对全部磁铁粒子进行有机金属化合物的热分解。

[0115] (实施例的永久磁铁的 XMA 表面分析结果研究)

[0116] 对实施例 1 ~ 4 的永久磁铁进行 XMA 表面分析。图 9 是表示实施例 1 的永久磁铁的烧结后的 SEM 照片及晶粒间界相的元素分析结果的图。图 10 是表示实施例 2 的永久磁铁的烧结后的 SEM 照片及晶粒间界相的元素分析结果的图。图 11 是实施例 2 的永久磁铁的烧结后的 SEM 照片以及在与 SEM 照片相同的视野中绘制 Nb 元素的分布状态而得到的图。图 12 是表示实施例 3 的永久磁铁的烧结后的 SEM 照片及晶粒间界相的元素分析结果的图。图 13 是实施例 3 的永久磁铁的烧结后的 SEM 照片以及在与 SEM 照片相同的视野中绘制 Nb 元素的分布状态而得到的图。图 14 是表示实施例 4 的永久磁铁的烧结后的 SEM 照片及晶粒间界相的元素分析结果的图。图 15 是实施例 4 的永久磁铁的烧结后的 SEM 照片以及在与 SEM 照片相同的视野中绘制 Nb 元素的分布状态而得到的图。

[0117] 如图 9、10、12、14 所示,实施例 1 ~ 4 的永久磁铁中,从晶粒间界相中检测到 Nb。即,可以看出,实施例 1 ~ 4 的永久磁铁中,在晶粒间界相中,在主相粒子的表面生成由 Nb 置换一部分 Nd 而得到的 NbFe 基金属间化合物的相。

[0118] 另外,图 11 的分布图中,白色的部分表示 Nb 元素的分布。参考图 11 的 SEM 照片和分布图,分布图的白色部分 (即 Nb 元素) 偏在地分布 (偏在化して分布) 于主相的周围。即,可以看出,实施例 2 的永久磁铁中, Nb 未从晶粒间界相扩散到主相, Nb 偏在于磁铁的晶粒间界处。另一方面,图 13 的分布图中,白色的部分表示 Nb 元素的分布。参考图 13 的 SEM 照片和分布图,分布图的白色部分 (即 Nb 元素) 偏在地分布于主相的周围。即,可以看出,实施例 3 的永久磁铁中, Nb 未从晶粒间界相扩散到主相, Nb 偏在于磁铁的晶粒间界处。另外,图 15 的分布图中,白色的部分表示 Nb 元素的分布。参考图 15 的 SEM 照片和分布图,分布图的白色部分 (即 Nb 元素) 偏在地分布于主相的周围。即,可以看出,实施例 4 的永久磁铁中, Nb 未从晶粒间界相扩散到主相, Nb 偏在于磁铁的晶粒间界处。

[0119] 从以上的结果可以看出,在实施例 1 ~ 4 中, Nb 未从晶粒间界相扩散到主相,并且,

可以使 Nb 偏在于磁铁的晶粒间界处。而且,烧结时 Nb 未固溶到主相中,因此通过固相烧结可以抑制晶粒生长。

[0120] (实施例与比较例的 SEM 照片比较研究)

[0121] 图 16 是表示比较例 1 的永久磁铁的烧结后的 SEM 照片的图。图 17 是表示比较例 2 的永久磁铁的烧结后的 SEM 照片的图。

[0122] 另外,将实施例 1~4 与比较例 1、2 的各 SEM 照片进行比较时,残留碳量为一定量以下(例如,0.2 重量%以下)的实施例 1~4 和比较例 1 中,基本上由钕磁铁的主相($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) 91 与看起来呈白色斑点状的晶粒间界相 92 形成烧结后的永久磁铁。另外,也形成了少量的 αFe 相。与此相对,残留碳量比实施例 1~4 和比较例 1 多的比较例 2 中,除了主相 91 和晶粒间界相 92 以外,还形成大量看起来呈黑色带状的 αFe 相 93。在此, αFe 是由烧结时残留的碳化物形成的物质。即,由于 Nd 与 C 的反应性非常高,因此象比较例 2 这样在烧结工序中直到高温为止还残留有机金属化合物中的含碳物时,形成碳化物。结果,通过所形成的碳化物而在烧结后的磁铁主相内析出 αFe ,从而显著降低磁铁特性。

[0123] 另一方面,在实施例 1~4 中,如上所述,通过使用适当的有机金属化合物并且进行氢气中煅烧处理,可以使有机金属化合物热分解,可以预先将所含有碳烧失(减少碳量)。特别地,通过将煅烧时的温度设定为 $200^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ 、更优选 $400^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$,可以将所含有碳烧失必要量以上,可以使烧结后残留于磁铁内的碳量为 0.15 重量%以下,更优选 0.1 重量%以下。而且,残留于磁铁内的碳量为 0.15 重量%以下的实施例 1~4 中,在烧结工序中几乎不形成碳化物,无需担心象比较例 2 一样形成大量 αFe 相 93。结果,如图 9~图 15 所示,通过烧结处理可以使永久磁铁 1 整体致密地烧结。另外,烧结后的磁铁的主相内不会大量析出 αFe ,不会显著降低磁铁特性。另外,也可以选择性地仅使对矫顽力提高有贡献的 Nb 等偏在于主相晶粒间界处。另外,从象这样通过低温分解来抑制残留碳的观点考虑,本发明中优选使用低分子量的有机金属化合物(例如,由碳原子数 2~6 的烷基构成的有机金属化合物)作为所添加的有机金属化合物。

[0124] (基于氢气中煅烧处理的条件的实施例和比较例的比较研究)

[0125] 图 18 是表示对于实施例 5 与比较例 3、4 的永久磁铁改变煅烧温度条件而制造的多个永久磁铁中的碳量[重量%]的图。另外,图 18 中表示的是将煅烧中的氢气和氦气供给量设定为 1L/分钟、并保持 3 小时的结果。

[0126] 如图 18 所示,与在 He 气氛和真空气氛中进行煅烧的情况相比较,可以看出,在氢气气氛中进行煅烧的情况可以更显著地减少磁铁粒子中的碳量。另外,从图 18 可以看出,如果使在氢气气氛中对磁铁粉末进行煅烧时的煅烧温度为高温,则碳量进一步显著减少,特别是通过设定为 $400^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$,可以使碳量为 0.15 重量%以下。

[0127] 另外,上述实施例 1~5 和比较例 1~4 中,使用通过[永久磁铁的制造方法 2]的工序制造的永久磁铁,但是,即使使用通过[永久磁铁的制造方法 1]的工序制造的永久磁铁也可以得到同样的结果。

[0128] 如上所述,本实施方式的永久磁铁 1 及永久磁铁 1 的制造方法中,在粉碎而得到的钕磁铁的微粉末中加入添加有 $\text{M}-(\text{OR})_x$ (式中, M 为 V、Mo、Zr、Ta、Ti、W 或 Nb, R 为由烃构成的取代基,可以为直链或支链, x 为任意的整数)表示的有机金属化合物的有机金属化合物溶液,使有机金属化合物均匀地附着到钕磁铁的粒子表面。然后,将粉末压制成形而得到的

成形体在氢气气氛中在 200℃～900℃下保持几小时,由此进行氢气中煅烧处理。然后,通过进行真空烧结或加压烧结来制造永久磁铁 1。由此,即使添加比现有技术更少量的 Nb 等,也可以有效地使添加的 Nb 等偏在于磁铁的晶粒间界处。结果,可以抑制烧结时的磁铁粒子的晶粒生长,并且在烧结后通过将晶粒间的交换相互作用切断,可以阻碍各晶粒的反磁化,从而可以提高磁性能。另外,与添加其它有机金属化合物的情况相比,可以更容易地进行脱碳,无需担心由于烧结后的磁铁内所含的碳而导致矫顽力下降,并且可以将磁铁整体致密地烧结。

[0129] 另外,作为高熔点金属的 Nb 等在烧结后偏在于晶粒间界处,因此偏在于晶粒间界处的 Nb 等抑制烧结时磁铁粒子的晶粒生长,并且在烧结后通过将晶粒间的交换相互作用切断,可以阻碍各晶粒的反磁化,从而可以提高磁性能。另外,由于添加比现有技术更少量的 Nb 等,因此可以抑制剩余磁通密度的下降。

[0130] 另外,通过将添加有有机金属化合物的磁铁在烧结前在氢气气氛中煅烧,可以使有机金属化合物热分解从而预先烧失磁铁粒子中含有的碳(减少碳量),从而在烧结工序中几乎不形成碳化物。结果,在烧结后的磁铁的主相与晶粒间界相之间不产生空隙,并且可以将磁铁整体致密地烧结,可以防止矫顽力下降。另外,烧结后的磁铁的主相内不析出大量 α Fe,不会显著降低磁铁特性。

[0131] 另外,如果使用由烷基构成的有机金属化合物、更优选由碳原子数 2～6 的烷基构成的有机金属化合物作为特别添加的有机金属化合物,则在氢气气氛中煅烧磁铁粉末或成形体时,可以在低温下进行有机金属化合物的热分解。由此,可以更容易地对全部磁铁粉末或成形体整体进行有机金属化合物的热分解。

[0132] 另外,在煅烧磁铁粉末或成形体的工序中,通过特别地在 200℃～900℃、更优选 400℃～900℃的温度范围内将成形体保持预定时间来进行,因此可以将磁铁粒子中所含的碳烧失必要量以上。

[0133] 结果,烧结后磁铁中残留的碳量为 0.15 重量%以下,更优选 0.1 重量%以下,因此在磁铁的主相与晶粒间界相之间不产生空隙,并且可以使磁铁整体成为致密烧结的状态,可以防止剩余磁通密度下降。另外,烧结后的磁铁的主相内不会大量析出 α Fe,不会显著降低磁铁特性。

[0134] 另外,特别地在第二制造方法中,对粉末状的磁铁粒子进行煅烧,因此与对成形后的磁铁粒子进行煅烧的情况相比,可以更容易对全部磁铁粒子进行有机金属化合物的热分解。即,可以更可靠地减少煅烧体中的碳量。另外,通过在煅烧处理后进行脱氢处理,可以降低通过煅烧处理而活化的煅烧体的活性度。由此,可以防止其后磁铁粒子与氧结合,不会使剩余磁通密度或矫顽力下降。

[0135] 另外,进行脱氢处理的工序通过在 200℃～600℃的温度范围内将磁铁粉末保持预定时间来进行,因此即使在进行氢气中煅烧处理后的 Nd 基磁铁中生成活性度高的 NdH_3 的情况下,也可以没有残留地转变为活性度低的 NdH_2 。

[0136] 另外,本发明不限于所述的实施例,显而易见的是,在不脱离本发明的要旨的范围内可以进行各种改良、变形。

[0137] 另外,磁铁粉末的粉碎条件、捏合条件、煅烧条件、脱氢条件、烧结条件等不限于上述实施例中记载的条件。

[0138] 另外,在上述实施例 1 ~ 5 中,作为添加到磁铁粉末中的含有 Nb 等的有机金属化合物,使用乙醇铌、正丙醇铌、正丁醇铌、正己醇铌,但是,只要是 $M-(OR)_x$ (式中, M 为 V、Mo、Zr、Ta、Ti、W 或 Nb, R 为由烃构成的取代基,可以为直链或支链, x 为任意的整数) 表示的有机金属化合物,则也可以是其它的有机金属化合物。例如,也可以使用由碳原子数 7 以上的烷基构成的有机金属化合物、或者由包含烷基以外的烃的取代基构成的有机金属化合物。

[0139] 标号说明

[0140] 1 永久磁铁

[0141] 10 Nd 晶粒

[0142] 11 高熔点金属层

[0143] 12 高熔点金属粒子

[0144] 91 主相

[0145] 92 晶粒间界相

[0146] 93 α Fe 相

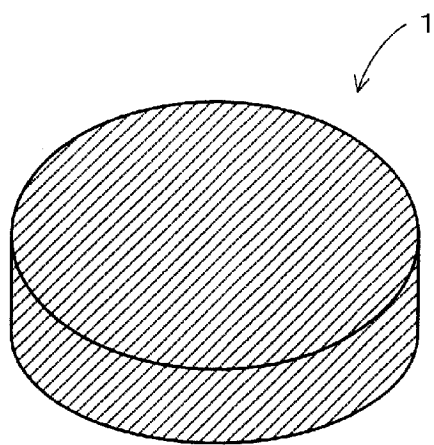


图 1

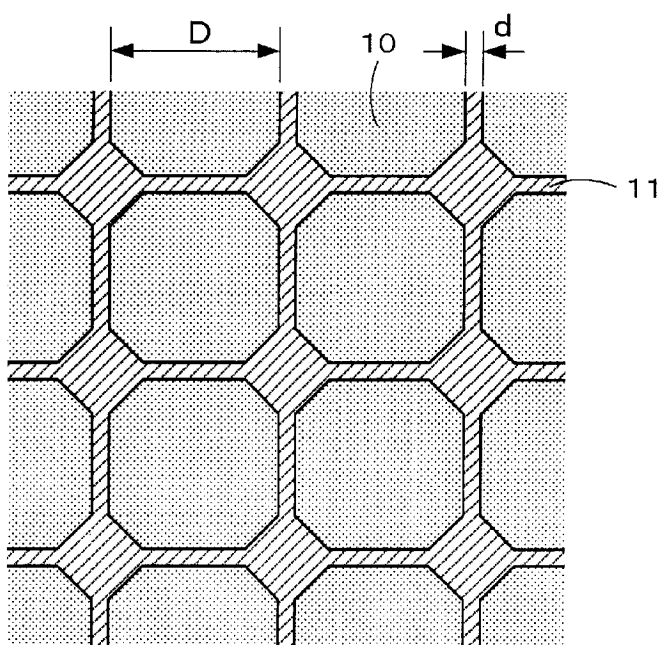


图 2

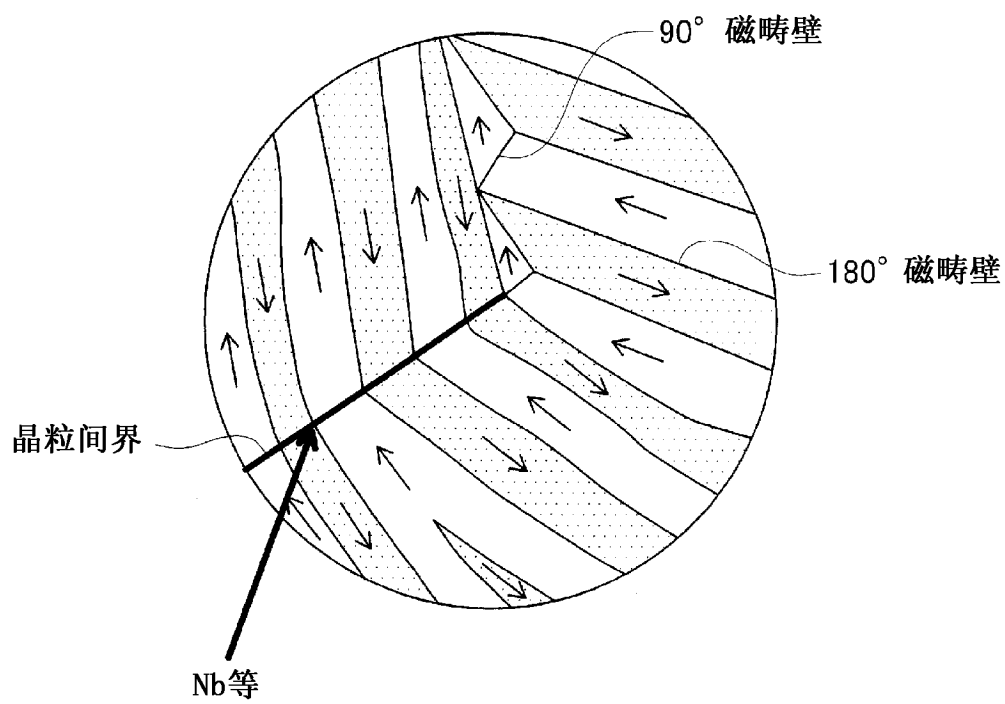


图 3

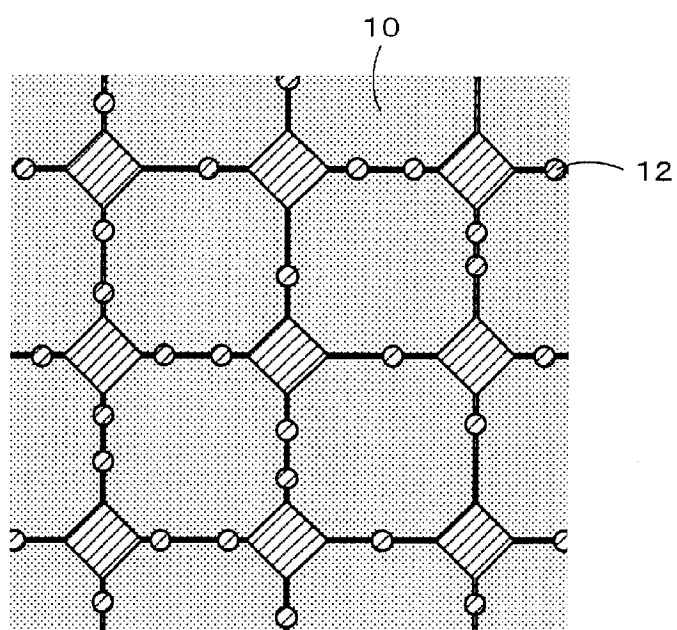


图 4

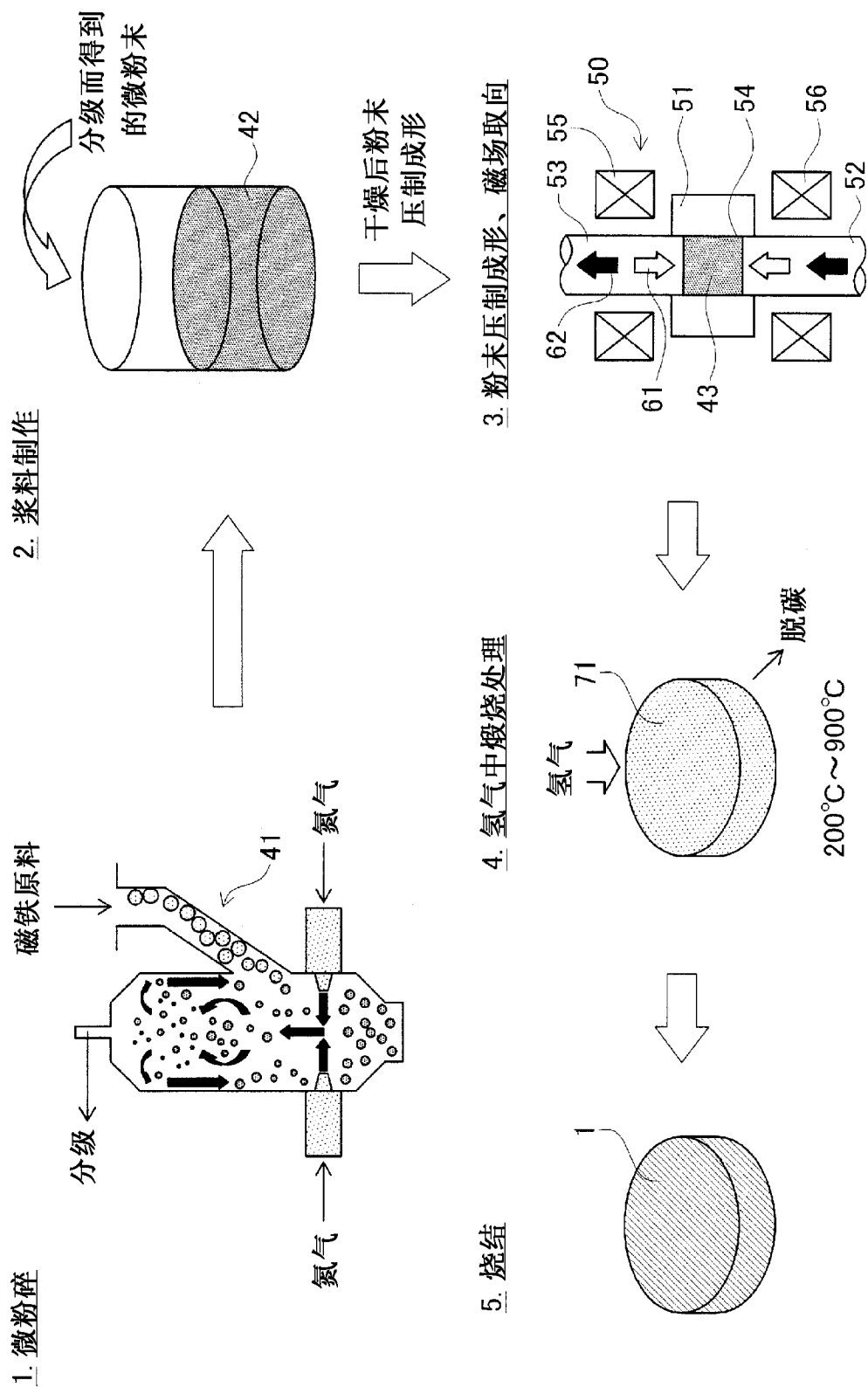


图 5

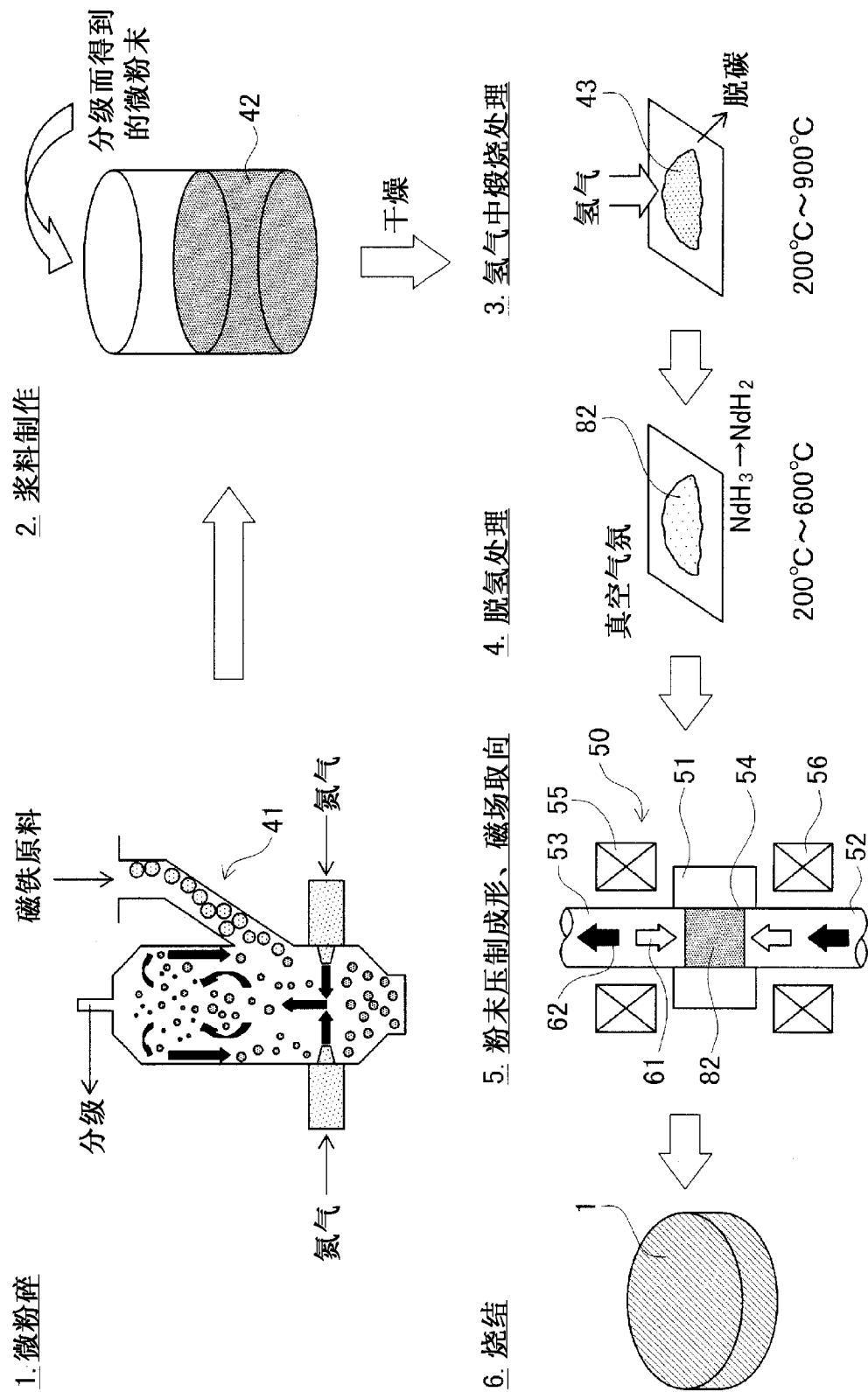


图 6

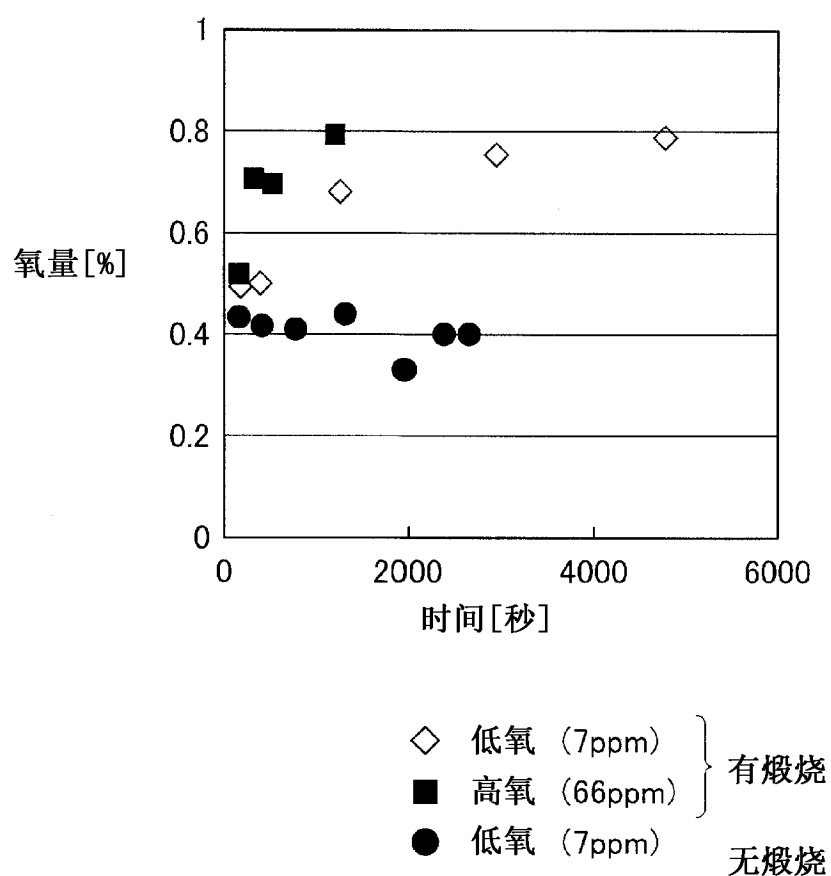


图 7

	M	OR	煅烧	碳量 (重量%)
实施例1	Nb	乙醇盐	有	0.12
实施例2	Nb	正丙醇盐	有	0.07
实施例3	Nb	正丁醇盐	有	0.08
比较例4	Nb	正己醇盐	有	0.08
比较例1	Nb	乙醇盐	无	0.19
比较例2	Zr	六氟乙酰丙酮合物	有	0.24

添加物 $M-(OR)_x$

图 8

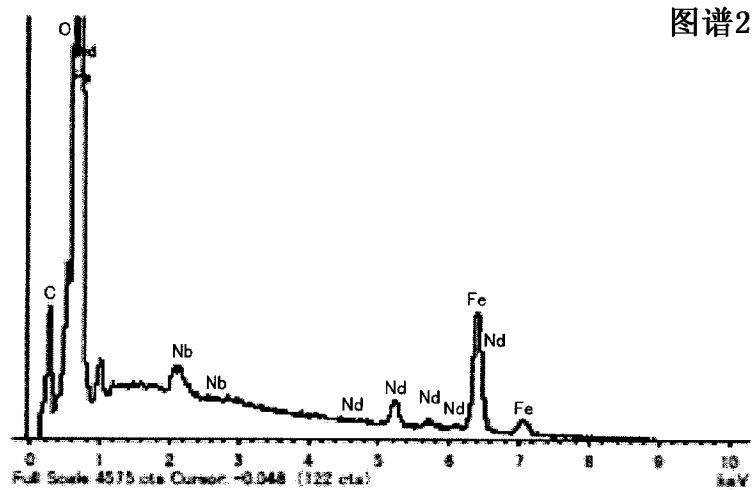
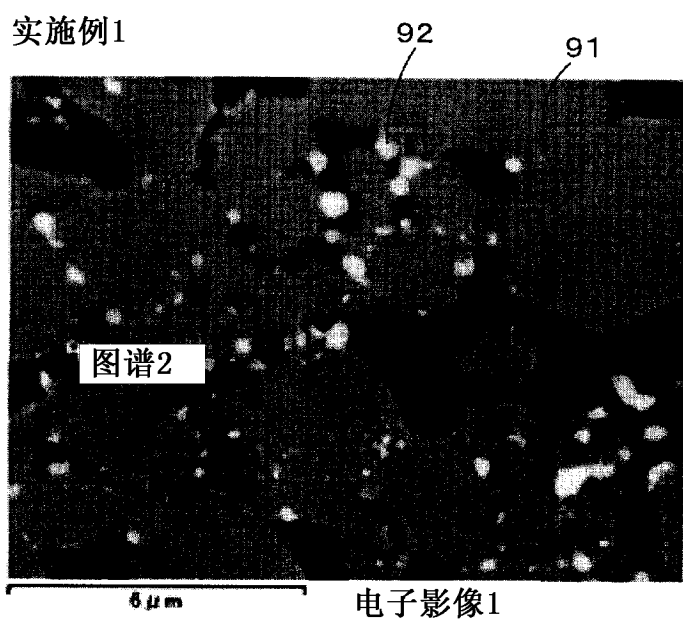


图 9

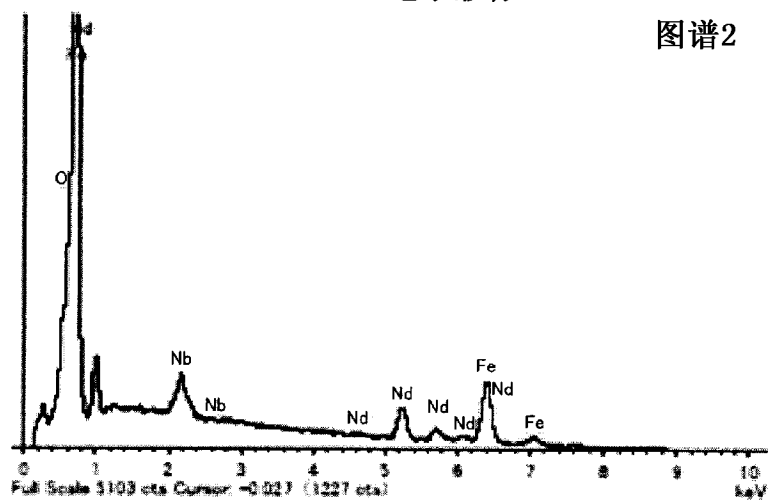
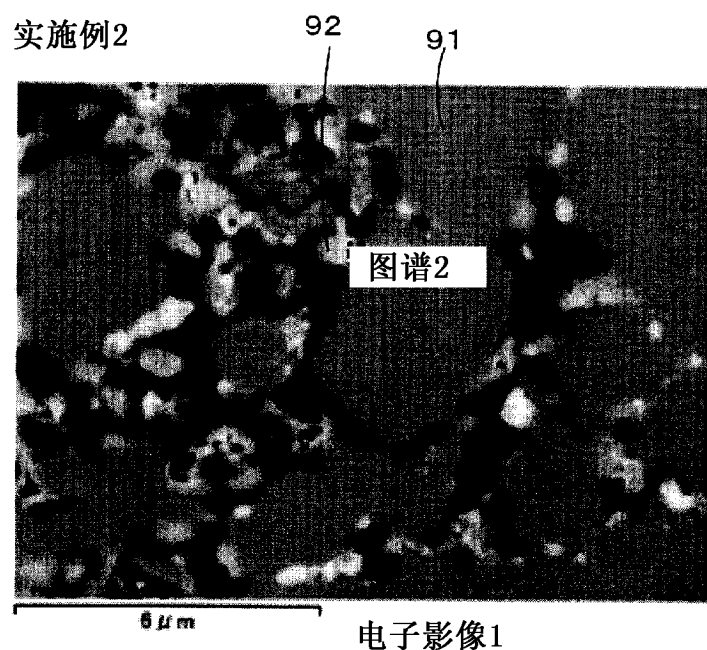


图 10

实施例2

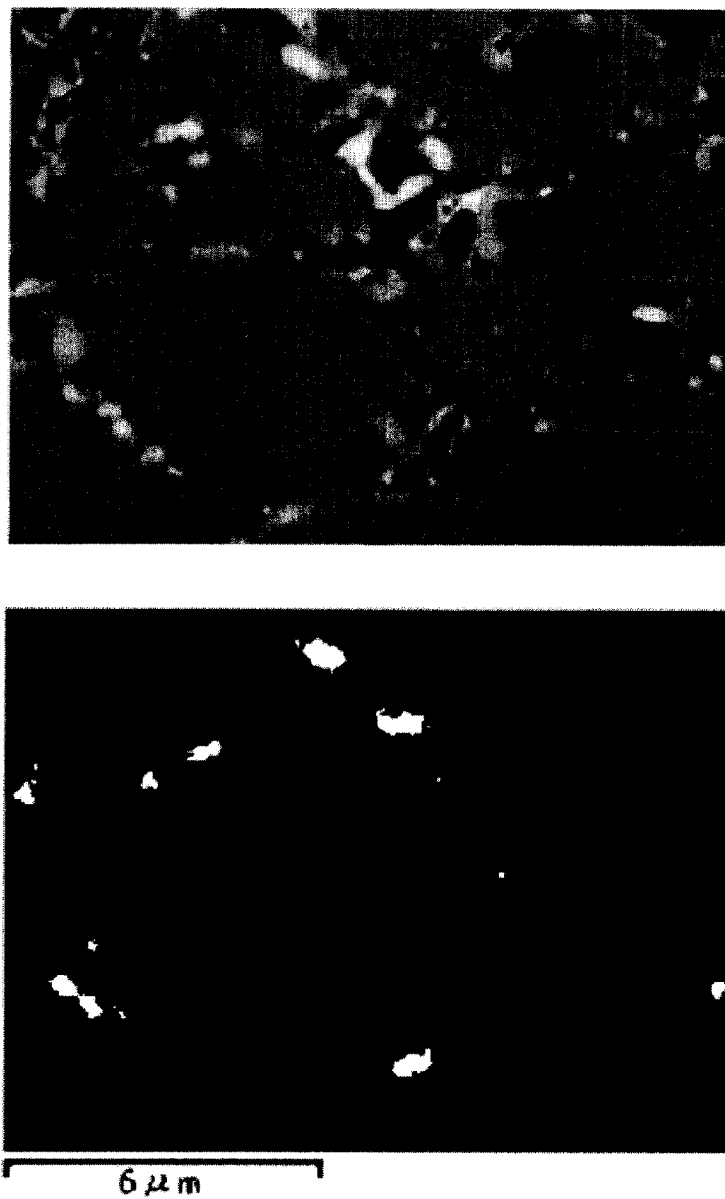
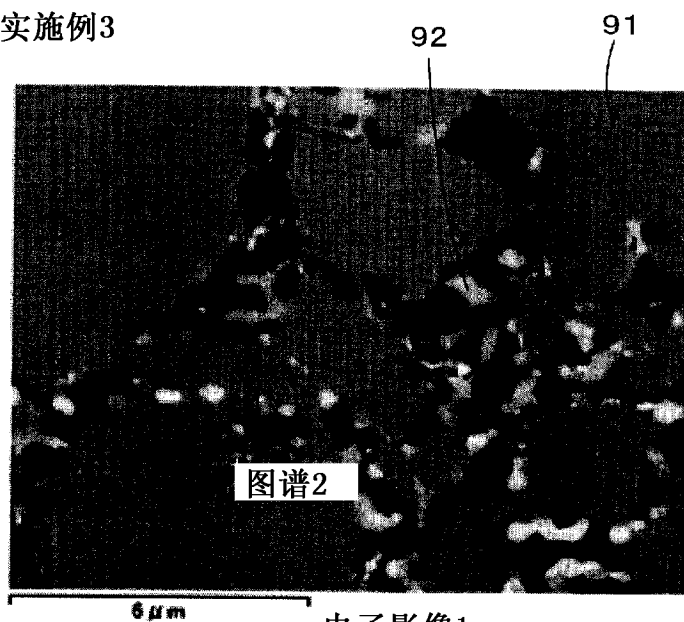


图 11

实施例3



电子影像1

图谱2

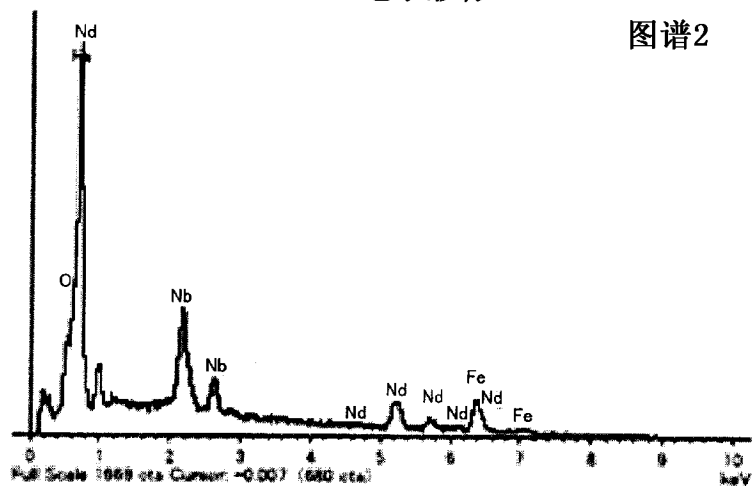


图 12

实施例3

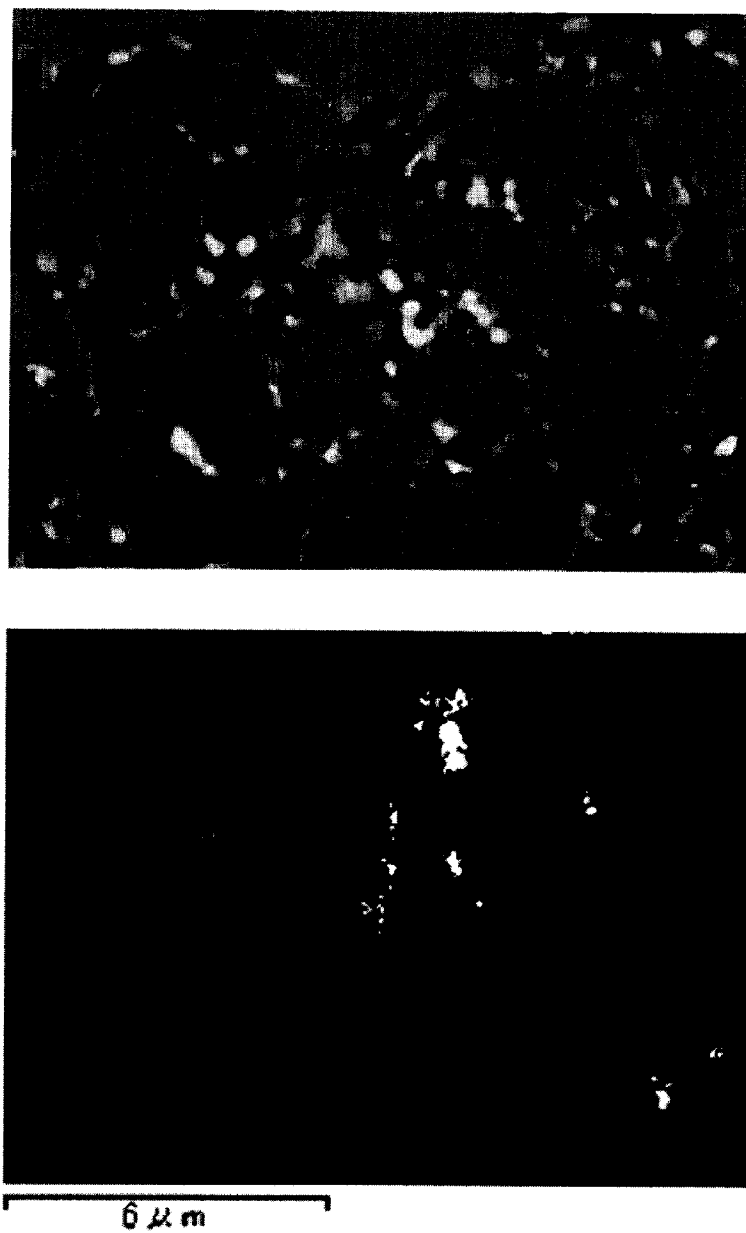


图 13

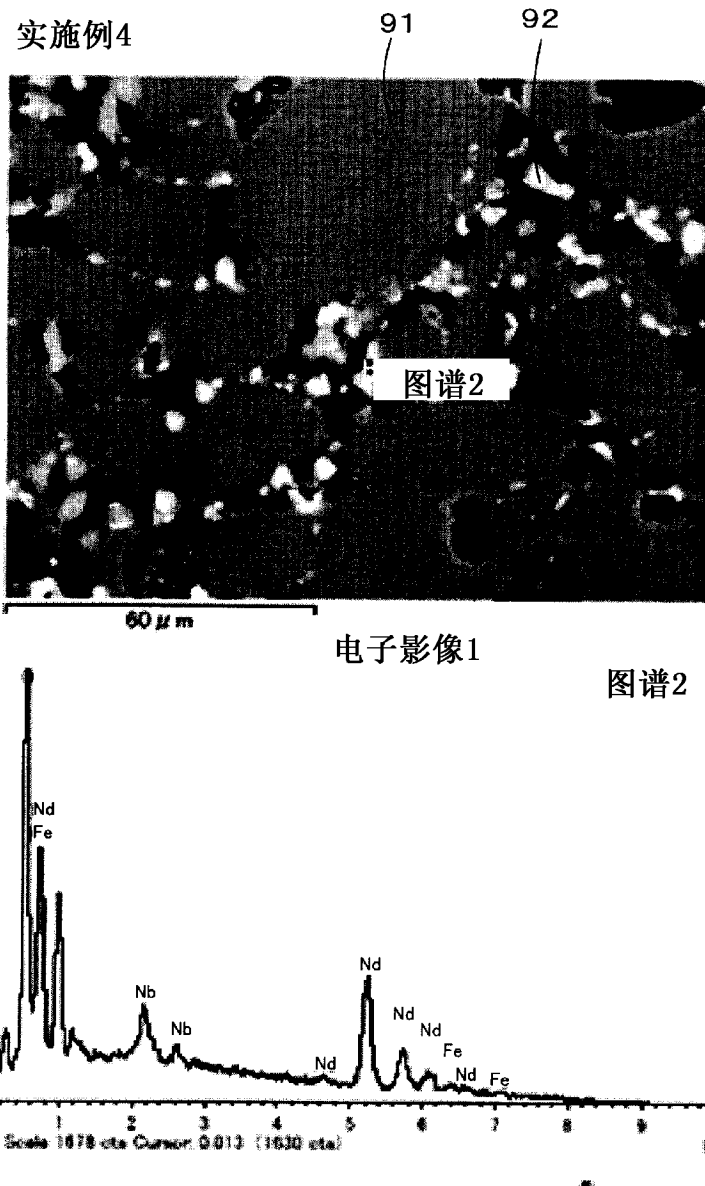


图 14

实施例4

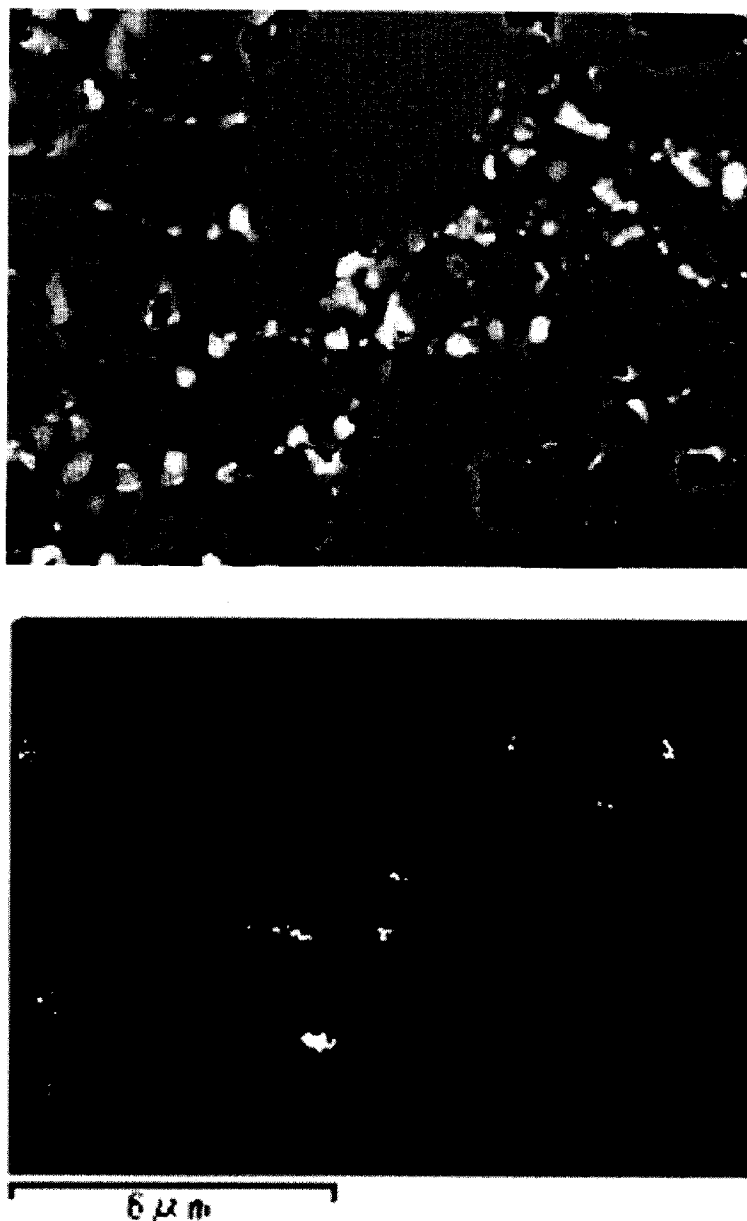


图 15

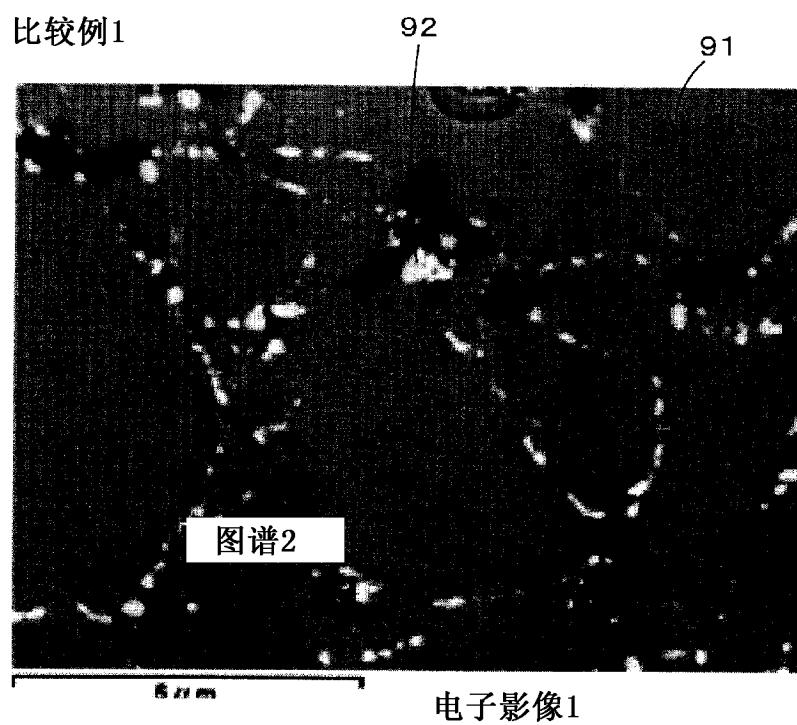


图 16

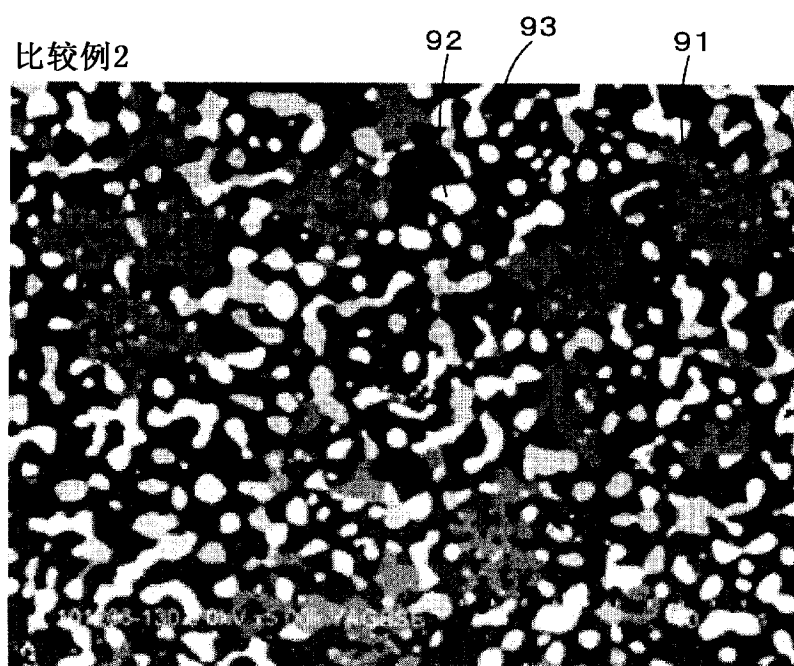


图 17

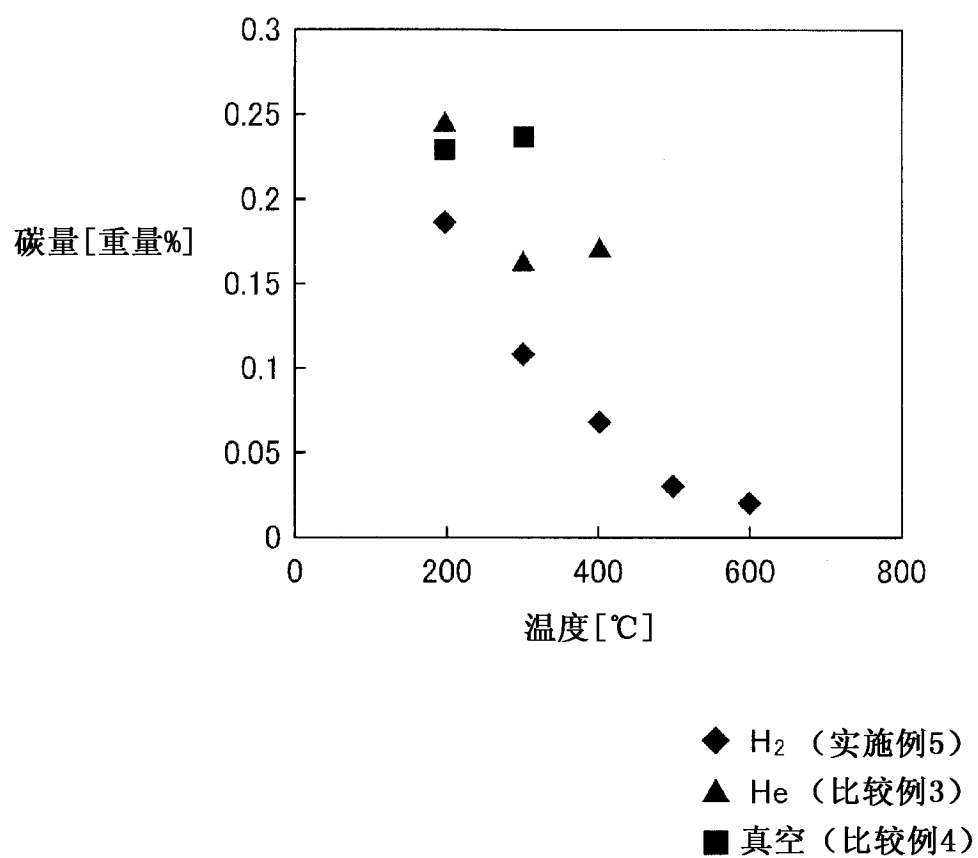


图 18