



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102576590 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 02

(21) 申请号 201180003983. 9

(22) 申请日 2011. 03. 28

(30) 优先权数据

2010-082235 2010. 03. 31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 03. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/057571 2011. 03. 28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/125590 JA 2011. 10. 13

(73) 专利权人 日东电工株式会社

地址 日本大阪

(72) 发明人 尾关出光 久米克也 平野敬祐

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 1/08 (2006. 01)

H01F 1/053 (2006. 01)

H01F 41/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 平 1-247502 A, 1989. 10. 03,

JP 特开平 5-271708 A, 1993. 10. 19,

JP 昭 64-68903 A, 1989. 03. 15,

审查员 王南野

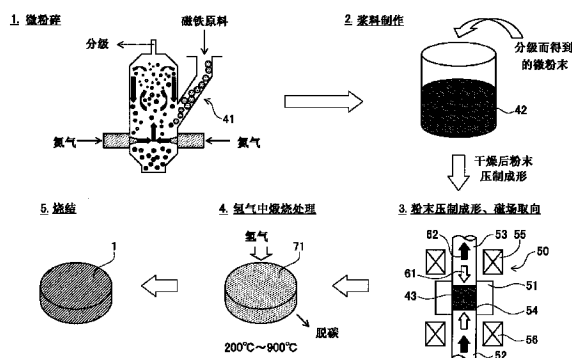
权利要求书1页 说明书9页 附图4页

(54) 发明名称

永久磁铁及永久磁铁的制造方法

(57) 摘要

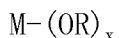
本发明提供可以防止主相的晶粒生长并且将富相均匀地分散的永久磁铁及永久磁铁的制造方法。在粉碎而得到的钕磁铁的微粉末中加入添加有 $M-(OR)_x$ (式中, M为Cu或Al, R为由烃构成的取代基, 可以为直链或支链, x为任意的整数) 表示的有机金属化合物的有机金属化合物溶液, 使有机金属化合物均匀地附着于钕磁铁的粒子表面。然后, 将粉末压制成形而得到的成形体在氢气气氛中在 $200^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 下保持几小时, 由此进行氢气中煅烧处理。然后, 进行烧结, 由此制造永久磁铁。



1. 一种永久磁铁,其特征在于,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 Cu 或 Al, R 为由烃构成的取代基,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,和

将所述成形体烧结的工序,

形成所述有机金属化合物的 M 在烧结后偏在于所述永久磁铁的晶粒间界处。

2. 如权利要求 1 所述的永久磁铁,其特征在于,

所述结构式中的 R 为烷基。

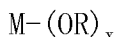
3. 如权利要求 2 所述的永久磁铁,其特征在于,

所述结构式中的 R 为碳原子数 2 ~ 6 的烷基中的任意一种。

4. 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 Cu 或 Al, R 为由烃构成的取代基,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,和

将所述成形体烧结的工序,

使形成所述有机金属化合物的 M 在烧结后偏在于所述永久磁铁的晶粒间界处。

5. 如权利要求 4 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 为烷基。

6. 如权利要求 5 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] 另外,进行了:与以往相比,使制造永久磁铁时磁铁原料的各元素的含量为相比于基于化学计量组成的含量(例如 Nd:26.7 重量%、Fe(电解铁):72.3 重量%、B:1.0 重量%),更多地含有稀土元素的量,由此在晶粒间界处形成富稀土相(例如富 Nd 相)的技术。

[0005] 而且,在永久磁铁中,富相承担以下的作用。

[0006] (1) 熔点低(约 600°C),烧结时成为液相,对磁铁的高密度化即磁化的提高有贡献。(2) 消除晶粒间界的凹凸,减少反向磁畴的成核位点,提高矫顽力。(3) 将主相磁绝缘,增加矫顽力。

[0007] 因此,烧结后的永久磁铁 1 中富相的分散状态差时,导致局部烧结不良、磁性下降,因此烧结后的永久磁铁中富相均匀地分散是重要的。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献 1:日本专利第 3728316 号公报(第 4 页~第 6 页)

发明内容

[0011] 在此,作为使富相均匀地分散的技术,进行了在永久磁铁中添加 Cu 或 Al 的技术。已知,在晶粒间界处存在 Cu 或 Al 时富相均匀地分散。

[0012] 但是,在磁铁原料中预先添加有 Cu 或 Al 的状态下进行磁铁原料的粉碎和烧结时,需要使 Cu 或 Al 在烧结时从主相迁移到晶粒间界。此时,需要设定为高于通常的烧结温度的烧结温度、或者延长烧结时间,结果,在烧结时主相进行晶粒生长。而且,若主相进行晶粒生长,则造成矫顽力下降。

[0013] 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含

有 Cu 或 Al 的有机金属化合物,可以在烧结前预先将有机金属化合物中所含的 Cu 或 Al 偏在配置(偏在配置)于磁铁的晶粒间界处,可以防止主相晶粒生长并且可以将富相均匀地分散的永久磁铁及永久磁铁的制造方法。

[0014] 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 Cu 或 Al, 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。

[0015] 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。

[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 为烷基。

[0017] 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。

[0018] 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 Cu 或 Al, 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。

[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 为烷基。

[0020] 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。

[0021] 发明效果

[0022] 根据具有所述构成的本发明的永久磁铁,通过在磁铁粉末中添加含有 Cu 或 Al 的有机金属化合物,可以在烧结前预先将有机金属化合物中所含的 Cu 或 Al 偏在配置于磁铁的晶粒间界处。因此,与在磁铁原料中预先含有 Cu 或 Al 的状态下进行粉碎、烧结的情况相比,在永久磁铁的制造工序中不需要进行烧结温度的高温化或烧结时间的长时间化等。结果,可以防止主相的晶粒生长并且将富相均匀地分散。

[0023] 另外,根据本发明的永久磁铁,由于 Cu 或 Al 偏在于磁铁的晶粒间界处,因此可以将富相均匀地分散,提高矫顽力。

[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。

[0025] 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。

[0026] 另外,根据本发明的永久磁铁的制造方法,通过在磁铁粉末中添加含有 Cu 或 Al 的有机金属化合物,可以在烧结前预先将有机金属化合物中所含的 Cu 或 Al 偏在配置于磁铁的晶粒间界处。因此,与在磁铁原料中预先含有 Cu 或 Al 的状态下进行粉碎、烧结的情况相比,在制造工序中不需要进行烧结温度的高温化或烧结时间的长时间化等。结果,可以防止主相的晶粒生长并且将富相均匀地分散。

[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。

[0028] 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

[0029] 图 1 是表示本发明的永久磁铁的整体图。

[0030] 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。

[0031] 图 3 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。

[0032] 图 4 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。

[0033] 图 5 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。

[0034] 图 6 是表示实施例和比较例的永久磁铁的永久磁铁中的残留碳量的图。

具体实施方式

[0035] 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。

[0036] [永久磁铁的构成]

[0037] 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。

[0038] 作为本发明的永久磁铁 1,例如使用 Nd-Fe-B 基磁铁。另外,如图 2 所示,永久磁铁 1 为作为赋予磁化作用的磁性相的主相 11、和非磁性并且稀土元素富集的低熔点的富 R 相 12(R 包含作为稀土元素的 Nd、Pr、Dy、Tb 中的至少一种)共存的合金。图 2 是将构成永久磁铁 1 的 Nd 磁铁粒子放大表示的图。

[0039] 在此,主相 11 处于化学计量组成为 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 金属间化合物相 (Fe 可以部分地被 Co 置换) 占高体积比例的状态。另一方面,富 R 相 12 包含 R 的组成比率比作为相同化学计量组成的 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Fe 可以部分地被 Co 置换) 高的金属间化合物相 (例如, $\text{R}_{2.0 \sim 3.0}\text{Fe}_{14}\text{B}$ 金属间化合物相)。另外,富 R 相 12 如后所述为了提高磁特性而含有 Cu 或 Al。

[0040] 而且,在永久磁铁 1 中,富 R 相 12 承担以下的作用。

[0041] (1) 熔点低 (约 600°C), 烧结时成为液相,对磁铁的高密度化即磁化的提高有贡献。(2) 消除晶粒间界的凹凸,减少反向磁畴的成核位点,提高矫顽力。(3) 将主相磁绝缘,增加矫顽力。

[0042] 因此,烧结后的永久磁铁 1 中富 R 相的分散状态差时,导致局部烧结不良、磁性下降,因此烧结后的永久磁铁 1 中富 R 相 12 均匀地分散是重要的。

[0043] 另外,作为 Nd-Fe-B 基磁铁的制造中产生的问题,可以列举在烧结后的合金中生成 αFe 。原因可以列举:使用由基于化学计量组成的含量构成的磁铁原料合金制造永久磁铁时,在制造过程中稀土元素与氧结合,从而稀土元素相对于化学计量组成成为不足的状态。另外, αFe 如果在烧结后也残留在磁铁中,则导致磁铁的磁特性下降。

[0044] 而且,上述的永久磁铁 1 中包含 Nd、R 在内的全部稀土元素的含量,期望在比基于上述化学计量组成的含量 (26.7 重量%) 多 0.1 重量%~10.0 重量%、更优选 0.1 重量%~5.0 重量%的范围内。具体而言,各成分的含量设定为 Nd·R:25~37 重量%、B:1~2 重量%、Fe (电解铁):60~75 重量%。通过将永久磁铁 1 中稀土元素的含量调节到上述范围内,在烧结后的永久磁铁 1 中可以将富 R 相 12 均匀地分散。另外,即使在制造过程中稀土元素与氧结合,稀土元素相对于化学计量组成也不会不足,可以抑制烧结后的永久磁铁 1 中生成 αFe 。

[0045] 另外,永久磁铁 1 中的稀土元素的含量小于上述范围时,难以形成富 R 相 12。另外,不能充分地抑制 αFe 的生成。另一方面,永久磁铁 1 中的稀土元素的组成超过上述范围时,矫顽力的增加变得迟缓,并且剩余磁通密度下降,因此不实用。

[0046] 另外,本发明中,在富 R 相 12 中含有 Cu 或 Al,因此在烧结后的永久磁铁 1 中可以将富 R 相 12 均匀地分散。

[0047] 在此,本发明中,Cu 或 Al 往富 R 相 12 中的添加,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 Cu 或 Al 的有机金属化合物来进行。具体而言,通过添加含有 Cu 或 Al 的有机金属化合物,通过湿式分散,该有机金属化合物中的 Cu 或 Al 会均匀地附着到 Nd 磁铁粒子的粒子表面。通过在该状态下将磁铁粉末烧结,均匀附着在 Nd 磁铁粒子的粒子表面的该有机金属化合物中的 Cu 或 Al,会偏在 (偏在化) 于主相 11 的晶粒间界即富 R 相 12 中。

[0048] 另外,本发明中,如后所述,将 $\text{M}-(\text{OR})_x$ (式中, M 为 Cu 或 Al, 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 Cu 或 Al 的有机金属化合物 (例如,乙醇铝等) 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 Cu 或 Al 的有机金属化合物在有机溶剂中分散,可以使含有 Cu 或 Al 的有机金属化合物有效地附着到 Nd 磁铁粒子的粒子表面。

[0049] 在此,作为满足上述 $\text{M}-(\text{OR})_x$ (式中, M 为 Cu 或 Al, 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

$M-(OR)_n$ (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 Cu 或 Al。

[0050] 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,从通过低温分解而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 $M-(OR)_x$ (式中, M 为 Cu 或 Al, 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 $M-(OR)_x$ (式中, M 为 Cu 或 Al, 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。

[0051] 主相 11 的晶粒直径 D 期望为 $0.1\mu m \sim 5.0\mu m$ 。另外,富 R 相 12 的厚度 d 为 $1nm \sim 500nm$,优选 $2nm \sim 200nm$ 。结果,作为晶粒整体(即,作为烧结磁铁整体),成为核心的 $Nd_2Fe_{14}B$ 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(外部磁场强度为 0 时的磁通密度)的下降。另外,主相 11 与富 R 相 12 的构成,例如可以通过 SEM、TEM、三维原子探针法进行确认。

[0052] 另外,如果使用 Dy 或 Tb 作为 R,则可以使 Dy 或 Tb 偏在于磁铁粒子的晶粒间界处。结果,通过 Dy 或 Tb 可以提高矫顽力。

[0053] [永久磁铁的制造方法 1]

[0054] 以下,使用图 3 对本发明的永久磁铁 1 的第一制造方法进行说明。图 3 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。

[0055] 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。另外,锭中所含的 Nd 的含量为比基于化学计量组成的含量(26.7 重量%)高 0.1 重量%~10.0 重量%、更优选 0.1 重量%~5.0 重量%的量。另外,为了提高矫顽力,可以含有少量 Dy 或 Tb。然后,用捣碎机或破碎机将锭粗粉碎为约 $200\mu m$ 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。

[0056] 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, $0.1\mu m \sim 5.0\mu m$) 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。

[0057] 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 Cu 或 Al 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 Cu 或 Al, 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,乙醇铝等)。另外,所溶解的含有 Cu 或 Al 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 Cu 或 Al 的含量为 0.001 重量%~10 重量%,更优选 0.01 重量%~5 重量%的量。

[0058] 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,生成磁铁原料的微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。

[0059] 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。

[0060] 如图 3 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。

[0061] 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。

[0062] 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。

[0063] 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。

[0064] 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。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 0.2 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 致密地烧结,不会降低剩余磁通密度和矫顽力。

[0065] 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。

[0066] 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。

[0067] 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。

[0068] [永久磁铁的制造方法 2]

[0069] 以下,使用图 4 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 4 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。

[0070] 另外,直到生成浆料 42 为止的工序,与已经使用图 3 说明过的第一制造方法中的制造工序相同,因此省略说明。

[0071] 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 $200^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $400^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ (例如 600°C) 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 0.2 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 致密地烧结,不会降低剩余磁通密度和矫顽力。

[0072] 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 $200^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 、更优选 $400^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 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。

[0073] 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 NdH_3 ,从而存在容易与氧结合的问题。

[0074] 图 5 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 5 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 与氧结合时,会造成剩余磁通密度或矫顽力下降。

[0075] 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 NdH_3 (活性度大) 以 NdH_3 (活性度大) $\rightarrow$ NdH_2 (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 转移到大氣中时,也可以防止 Nd 与氧结合,从而不降低剩余磁通密度和矫顽力。

[0076] 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 3 说明过的第一制造方法中的制造工序同样,因此省略说明。

[0077] 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。

[0078] 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。

[0079] 另一方面,在第一制造方法中,成形体 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。

[0080] 实施例

[0081] 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。

[0082] (实施例 1)

[0083] 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%乙醇铝作为含有 Cu 或 Al 的有机金属化合物。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。

[0084] (比较例)

[0085] 将添加的有机金属化合物设定为乙酰丙酮合铜。其它条件与实施例同样。

[0086] (实施例与比较例的残留碳量的比较研究)

[0087] 图 6 是分别表示实施例和比较例的永久磁铁的永久磁铁中的残留碳量[重量%]的图。

[0088] 如图 6 所示,可以看出,实施例和比较例相比,可以显著降低磁铁粒子中残留的碳量。特别地,实施例中,可以使磁铁粒子中残留的碳量为 0.2 重量%以下,更具体地为 0.1 重量%以下。

[0089] 另外,将实施例与比较例比较时,可以看出,添加 $M-(OR)_x$ (式中, M 为 Cu 或 Al, 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,通过将添加的有机金属化合物设定为 $M-(OR)_x$ (式中, M 为 Cu 或 Al, 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。

[0090] 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 $M-(OR)_x$ (式中, M 为 Cu 或 Al, 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,可以在烧结前预先将有机金属化合物中所含的 Cu 或 Al 偏在配置于磁铁的晶粒间界处。因此,与在磁铁原料中预先含有 Cu 或 Al 的状态下进行粉碎、烧结的情况相比,在永久磁铁的制造工序中不需要进行烧结温度的高温化或烧结时间的长时间化等。结果,可以防止主相的晶粒生长并且将富相均匀地分散。结果,可以提高永久磁铁 1 的矫顽力。

[0091] 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。

[0092] 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。

[0093] 另外,在将磁铁粉末或成形体煅烧的工序中,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。

[0094] 结果,烧结后磁铁中残留的碳量为 0.2 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大量析出 α Fe,不会显著降低磁铁特性。

[0095] 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,从而不会使剩余磁通密度或矫顽力下降。

[0096] 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 。

[0097] 另外,本发明不限于所述实施例,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。

[0098] 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。

[0099] 另外,氢气中煅烧处理或脱氢工序可以省略。

[0100] 另外,在上述实施例中,作为添加到磁铁粉末中的有机金属化合物使用乙醇铝,但是,只要是 $\text{M}-(\text{OR})_x$ (式中, M 为 Cu 或 Al, 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。

[0101] 标号说明

[0102] 1 永久磁铁

[0103] 11 主相

[0104] 12 富 R 相

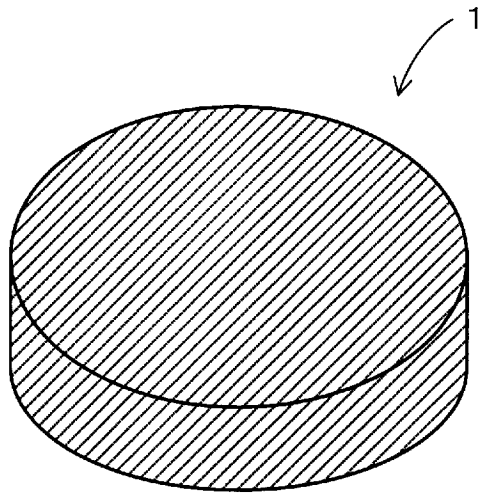


图 1

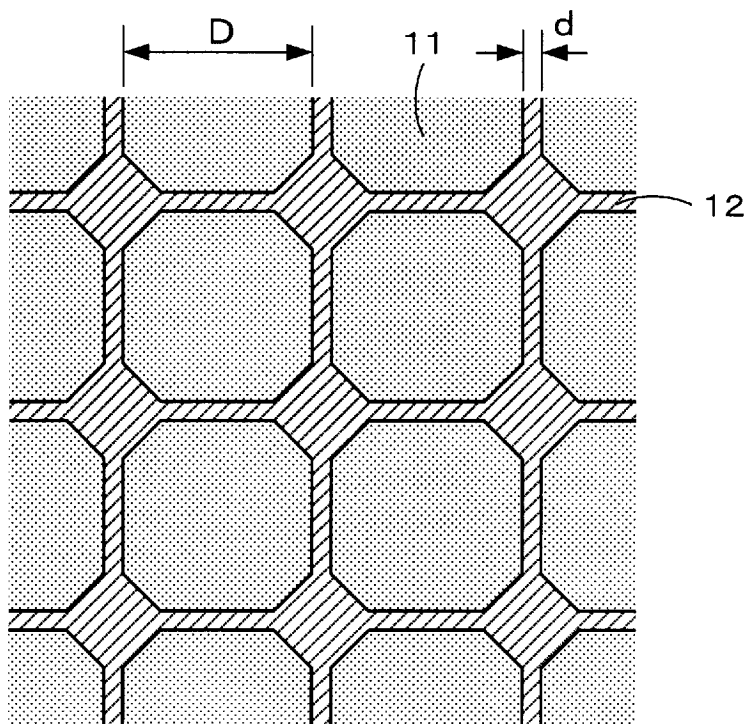


图 2

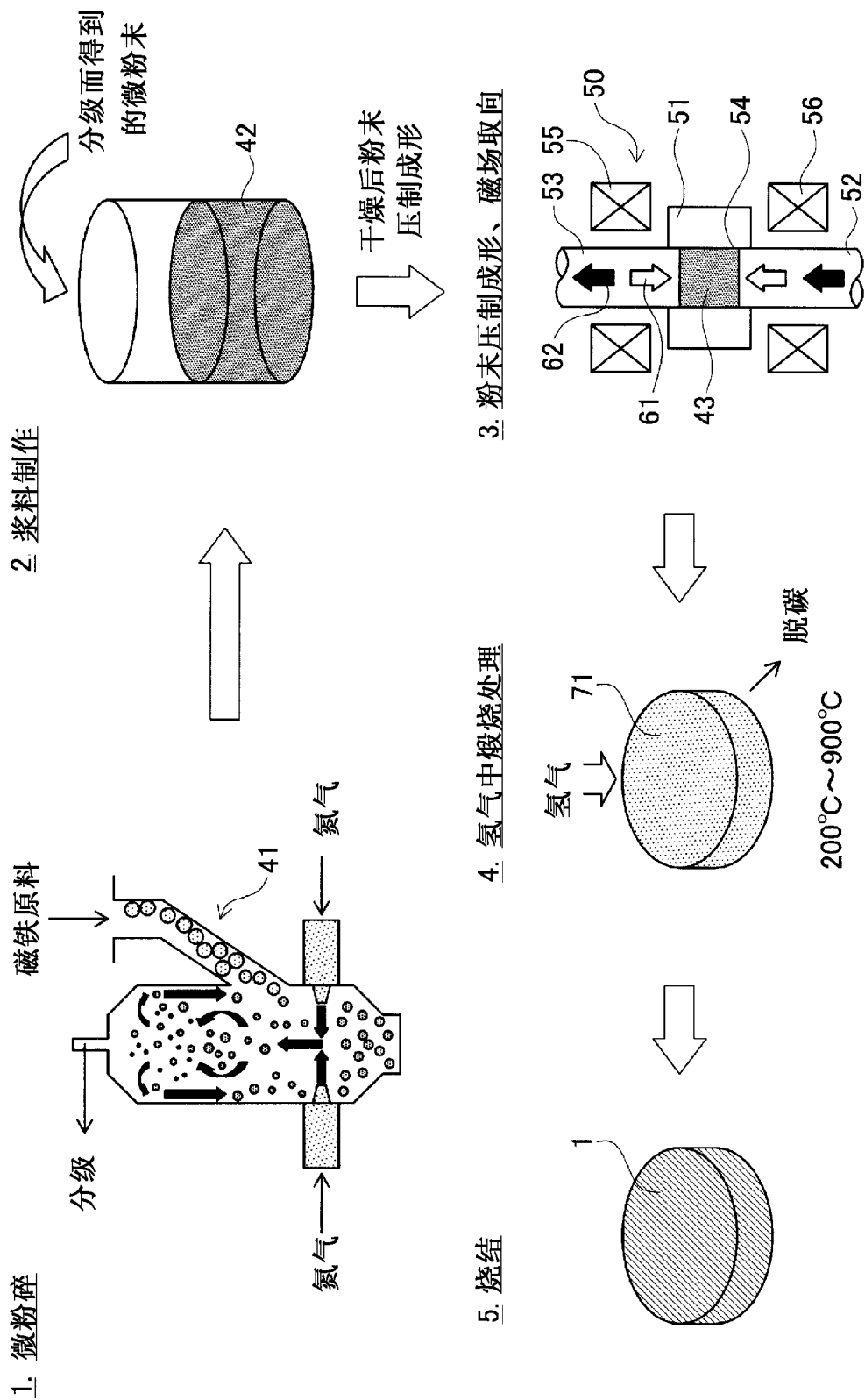


图 3

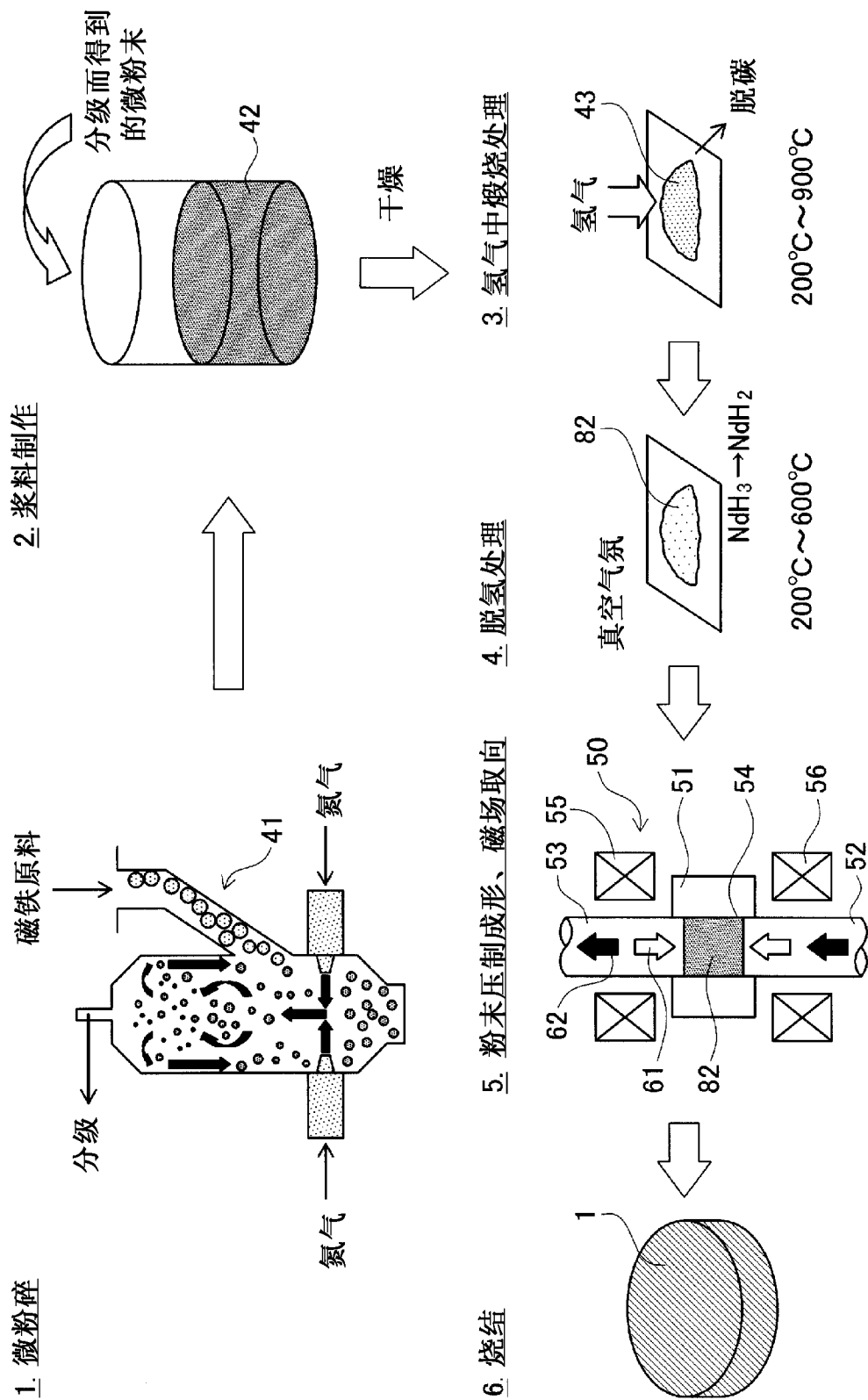


图 4

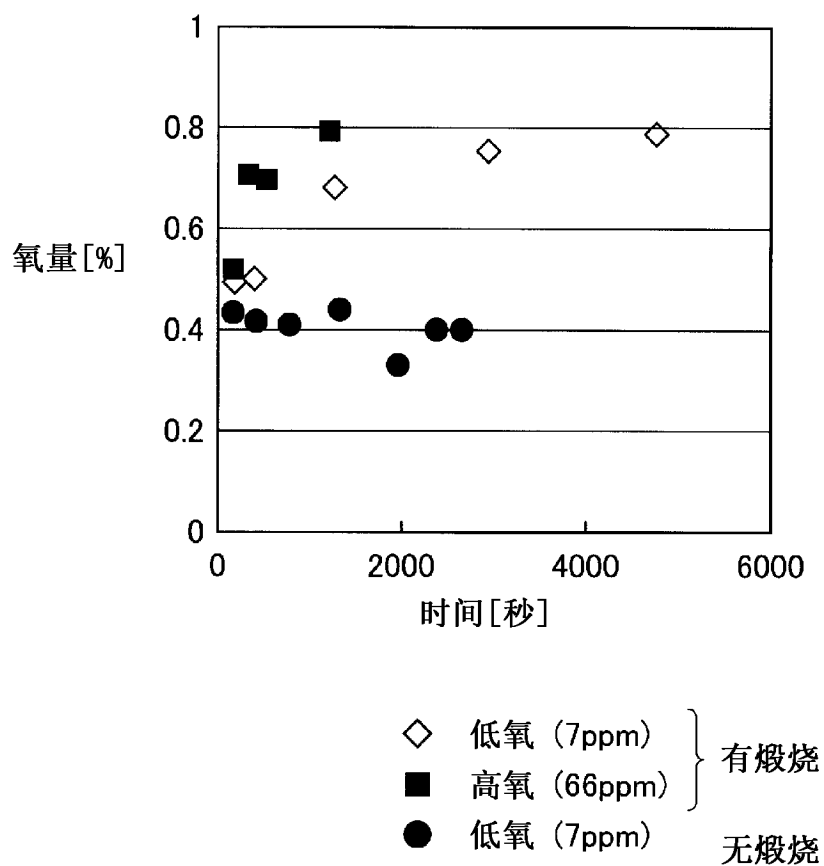


图 5

	M	OR	煅烧	碳量(重量%)
实施例	Al	乙醇盐	有	0.10
比较例	Cu	乙酰丙酮合物	有	0.24

添加物 $M-(OR)_x$

图 6