(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102576602 A
(43)申请公布日 2012.07.11

(21)申请号 201180003924.1

(22)申请日 2011.03.28

(30)优先权数据
2010-084293 2010.03.31 JP

(85)PCT申请进入国家阶段日
2012.03.21

(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2011/057567 2011.03.28

(87)PCT申请的公布数据
WO2011/125586 JA 2011.10.13

(71)申请人 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 星野利信 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)
*H01F 1/053*(2006.01)
*H01F 1/08*(2006.01)
*H02K 15/03*(2006.01)

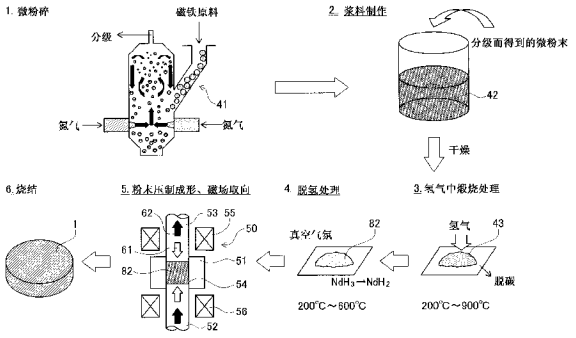
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 12 页

(54)发明名称

永久磁铁及永久磁铁的制造方法

(57)摘要

本发明提供降低通过煅烧处理而活化的煅烧体的活性度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 Dy 或 Tb，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，将干燥后的磁铁粉末在氢气气氛中在 200℃～900℃下保持几小时，由此进行氢气中煅烧处理，并且将通过氢气中煅烧处理而煅烧后的粉末状的煅烧体在真空气氛中在 200℃～600℃下保持几小时，由此进行脱氢处理。然后，将粉末状的煅烧体压缩成形，并进行烧结，由此制造永久磁铁。




CN 102576602 A

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，

$M-(OR)_x$

式中，M 为 Dy 或 Tb，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，

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在氢气气氛中煅烧而得到煅烧体的工序，

通过将所述煅烧体在真空气氛中加热而进行脱氢处理的工序，

通过将所述脱氢处理后的所述煅烧体成形而形成成形体的工序，和

将所述成形体烧结的工序。

2. 如权利要求 1 所述的永久磁铁，其特征在于，

形成所述有机金属化合物的金属，在烧结后偏在于所述永久磁铁的晶粒间界处。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的永久磁铁，其特征在于，

所述结构式中的 R 为烷基。

4. 如权利要求 3 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。

5. 如权利要求 1 至 4 中任一项所述的永久磁铁，其特征在于，

烧结后残留的碳量低于 0.2 重量％。

6. 如权利要求 1 至 5 中任一项所述的永久磁铁，其特征在于，

在所述将磁铁粉末煅烧的工序中，在 200℃～ 900℃的温度范围内将所述磁铁粉末保持预定时间。

7. 如权利要求 1 至 6 中任一项所述的永久磁铁，其特征在于，

在所述进行脱氢处理的工序中，在真空气氛中、在 200 ～ 600℃的温度范围内将所述磁铁粉末保持预定时间。

8. 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，

$M-(OR)_x$

式中，M 为 Dy 或 Tb，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，

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在氢气气氛中煅烧而得到煅烧体的工序，

通过将所述煅烧体在减压气氛中加热而进行脱氢处理的工序，

通过将所述脱氢处理后的所述煅烧体成形而形成成形体的工序，和

将所述成形体烧结的工序。

9. 如权利要求 8 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。

10.. 如权利要求 9 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。

11. 如权利要求 8 至 10 中任一项所述的永久磁铁的制造方法，其特征在于，在所述将磁铁粉末煅烧的工序中，在 200℃～ 900℃的温度范围内将所述磁铁粉末保持预定时间。

12. 如权利要求 8 至 11 中任一项所述的永久磁铁的制造方法，其特征在于，在所述进行脱氢处理的工序中，在真空气氛中、在 200 ～ 600℃的温度范围内将所述磁铁粉末保持预定时间。

# 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、$Sm_2Fe_{17}N_x$ 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℃～ 1150℃）烧结来制造。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献 1 :日本专利第 3298219 号公报（第 4 页、第 5 页）

## 发明内容

[0007] 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。另外，也产生不可逆退磁。因此，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。

[0008] 在此，作为添加 Dy 或 Tb 的方法，过去有使 Dy 或 Tb 附着到烧结磁铁的表面并进行扩散的晶粒间界扩散法、和分别制造与主相和晶粒间界相对应的粉末并进行混合（干混）的双合金法。前者对板状或小片的磁铁有效，但是在大型的磁铁中具有 Dy 或 Tb 的扩散距离不能延伸到内部的晶粒间界相的缺点。后者由于将两种合金共混来制造磁铁，因此 Dy 或 Tb 扩散到晶粒内从而具有不能偏在（偏在）于晶粒间界处的缺点。

[0009] 另外，Dy 和 Tb 是稀有金属，产地也有限，因此哪怕是很少的程度，也期望将 Dy 或 Tb 相对于 Nd 的使用量进行抑制。另外，大量添加 Dy 或 Tb 时，也存在表示磁铁强度的剩余磁通密度下降的问题。因此，期望通过有效地使微量的 Dy 或 Tb 偏在于晶粒间界处，而在不降低剩余磁通密度的情况下显著提高磁铁的矫顽力的技术。

[0010] 另外，认为通过使 Dy 或 Tb 在分散到有机溶剂中的状态下添加到 Nd 基磁铁中，可以将 Dy 或 Tb 偏在地配置（偏在配置）到磁铁的晶粒间界。但是，一般而言，将有机溶剂添加到磁铁中时，虽然其后会通过进行真空干燥等使有机溶剂挥发，但是含碳物仍然会残留在磁铁内。在此，以往已知当在 Nd 基磁铁中残留含碳物时，在烧结时会对磁铁产生不利影

响。这是由于 Nd 与碳的反应性非常高，因此在烧结工序中直到高温还残留有含碳物时，形成碳化物。结果，由于所形成的碳化物，在烧结后的磁铁的主相与晶粒间界相之间产生空隙，从而存在不能将磁铁整体致密地烧结从而磁性能显著下降的问题。另外，即使是不产生空隙的情况下，由于所形成的碳化物，在烧结后的磁铁的主相内析出 α Fe，从而存在显著降低磁特性的问题。因此，提出了通过在将磁铁烧结前在氢气气氛中进行煅烧处理使含碳物热分解而烧失所含有的碳的技术。但是，通过上述煅烧处理煅烧后的 Nd 基磁铁中，存在生成活性度高的 $NdH_3$，容易与氧结合的问题。

[0011] 本发明为了消除所述现有问题而创立，其目的在于提供可以将有机金属化合物中所含的微量的 Dy 或 Tb 有效地偏在地配置到磁铁的晶粒间界，并且通过将通过煅烧处理而活化的煅烧体的活性度降低，而防止之后磁铁粒子与氧结合，从而不使剩余磁通密度和矫顽力降低的永久磁铁及永久磁铁的制造方法。

[0012] 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 Dy 或 Tb，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在氢气气氛中煅烧而得到煅烧体的工序，通过将所述煅烧体在真空气氛中加热而进行脱氢处理的工序，通过将所述脱氢处理后的所述煅烧体成形而形成成形体的工序，和将所述成形体烧结的工序。

[0013] 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，在烧结后偏在于所述永久磁铁的晶粒间界处。

[0014] 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。

[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 为碳原子数 2 ～ 6 的烷基中的任意一种。

[0016] 另外，本发明的永久磁铁，其特征在于，烧结后残留的碳量低于 0.2 重量％。

[0017] 另外，本发明的永久磁铁，其特征在于，在所述将成形体煅烧的工序中，在 200℃～ 900℃的温度范围内将所述成形体保持预定时间。

[0018] 另外，本发明的永久磁铁，其特征在于，在所述进行脱氢处理的工序中，在真空气氛中、在 200 ～ 600℃的温度范围内将所述磁铁粉末保持预定时间。

[0019] 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 Dy 或 Tb，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在氢气气氛中煅烧而得到煅烧体的工序，通过将所述煅烧体在减压气氛中加热而进行脱氢处理的工序，通过将所述脱氢处理后的所述煅烧体成形而形成成形体的工序，和将所述成形体烧结的工序。

[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 为烷基。

[0021] 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。

[0022] 另外，本发明的永久磁铁的制造方法，其特征在于，在所述将成形体煅烧的工序中，在 200℃～ 900℃的温度范围内将所述成形体保持预定时间。

[0023] 另外，本发明的永久磁铁的制造方法，其特征在于，在所述进行脱氢处理的工序中，在真空气氛中、在 200 ～ 600℃的温度范围内将所述磁铁粉末保持预定时间。

[0024] 发明效果

[0025] 根据具有所述构成的本发明的永久磁铁，可以有效地使添加的有机金属化合物中所含的微量的 Dy 或 Tb 偏在于磁铁的晶粒间界处。另外，通过在煅烧处理后进行脱氢处理，可以使通过煅烧处理而活化的煅烧体的活性度下降。由此，可以防止之后磁铁粒子与氧结合，从而不使剩余磁通密度和矫顽力下降。

[0026] 另外，根据本发明的永久磁铁，磁各向异性高的 Dy 或 Tb 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 Dy 或 Tb 抑制晶粒间界的反向磁畴的生成，由此可以提高矫顽力。另外，Dy 或 Tb 的添加量比以往少，因此可以抑制剩余磁通密度的下降。

[0027] 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，因此在氢气气氛中煅烧磁铁粉末时，可以容易地进行有机金属化合物的热分解。结果，可以更可靠地减少煅烧体中的碳量。

[0028] 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，因此在氢气气氛中煅烧磁铁粉末时，可以在低温下进行有机金属化合物的热分解。结果，可以更容易地对全部磁铁粉末进行有机金属化合物的热分解。即，通过煅烧处理，可以更可靠地减少煅烧体中的碳量。

[0029] 另外，根据本发明的永久磁铁，烧结后残留的碳量低于 0.2 重量％，因此在磁铁的主相与晶粒间界相之间不会产生空隙，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，烧结后的磁铁主相内不会大量析出 α Fe，因此不会显著降低磁铁特性。

[0030] 另外，根据本发明的永久磁铁，将成形体煅烧的工序通过在 200℃～ 900℃的温度范围内将成形体保持预定时间来进行，因此可以可靠地使有机金属化合物热分解，从而可以将所含有的碳烧失必要量以上。

[0031] 另外，根据本发明的永久磁铁，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气氛中煅烧处理后的 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 $NdH_2$。

[0032] 另外，根据本发明的永久磁铁的制造方法，可以制造有效地使添加的有机金属化合物中所含的微量的 Dy 或 Tb 偏在于磁铁的晶粒间界处的永久磁铁。另外，通过在煅烧处理后进行脱氢处理可以使通过煅烧处理而活化的煅烧体的活性度下降。由此，可以防止之后磁铁粒子与氧结合，从而不降低剩余磁通密度和矫顽力。

[0033] 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，因此在氢气气氛中煅烧磁铁粉末时，可以容易地进行有机金属化合物的热分解。结果，可以更可靠地减少煅烧体中的碳量。

[0034] 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，因此在氢气气氛中煅烧磁铁粉末时，可以在低温下进行有机金属化合物的热分解。结果，可以更容易地对全部磁铁粉末进

行有机金属化合物的热分解。即，通过煅烧处理，可以更可靠地减少煅烧体中的碳量。

[0035] 另外，根据本发明的永久磁铁的制造方法，将成形体煅烧的工序通过在 200℃～900℃的温度范围内将成形体保持预定时间来进行，因此可以可靠地使有机金属化合物热分解，从而可以将所含有的碳烧失必要量以上。

[0036] 另外，根据本发明的永久磁铁的制造方法，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 $NdH_2$。

## 附图说明

[0037] 图 1 是表示本发明的永久磁铁的整体图。

[0038] 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。

[0039] 图 3 是表示强磁体的磁滞曲线的图。

[0040] 图 4 是表示强磁体的磁畴结构的示意图。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] 图 8 是表示实施例 1 ～ 3 和比较例 1 ～ 3 的永久磁铁的永久磁铁中的残留碳量的图。

[0045] 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。

[0046] 图 10 是实施例 1 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 Dy 元素的分布状态而得到的图。

[0047] 图 11 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。

[0048] 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。

[0049] 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 Tb 元素的分布状态而得到的图。

[0050] 图 14 是表示比较例 1 的永久磁铁的烧结后的 SEM 照片的图。

[0051] 图 15 是表示比较例 2 的永久磁铁的烧结后的 SEM 照片的图。

[0052] 图 16 是表示比较例 3 的永久磁铁的烧结后的 SEM 照片的图。

[0053] 图 17 是表示对于实施例 4 与比较例 4、5 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

[0054] 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。

[0055] [ 永久磁铁的构成 ]

[0056] 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。

[0057] 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 Dy（镝）或 Tb（铽）偏在于形成永久磁铁 1 的各 Nd 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％、Dy（或 Tb）: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，可以含有少量其它元素如 Co、Cu、Al、Si 等。

[0058] 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 的表面涂敷 Dy 层（或 Tb 层）11，使 Dy 或 Tb 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。

[0059] 如图 2 所示，永久磁铁 1 由 Nd 晶粒 10、涂敷 Nd 晶粒 10 的表面的 Dy 层（或 Tb 层）11 构成。另外，Nd 晶粒 10 例如由 $Nd_2Fe_{14}B$ 金属间化合物构成，Dy 层 11 例如由 $(Dy_xNd_{1-x})_2Fe_{14}B$ 金属间化合物构成。

[0060] 以下，使用图 3 和图 4 对通过 Dy 层（或 Tb 层）提高永久磁铁 1 的矫顽力的机理进行说明。图 3 是表示强磁体的磁滞曲线的图，图 4 是表示强磁体的磁畴结构的图。

[0061] 如图 3 所示，永久磁铁的矫顽力，为在磁化的状态下施加相反方向的磁场时，使磁性极化为 0（即反磁化）所需的磁场的强度。因此，如果可以抑制反磁化，则可以得到高矫顽力。另外，磁体的磁化过程中，存在基于磁矩的旋转的旋转磁化、以及作为磁畴边界的磁畴壁（包括 90° 磁畴壁和 180° 磁畴壁）发生移动的磁畴壁移动。另外，在作为本发明对象的 Nd-Fe-B 基这样的烧结体磁铁中，反向磁畴最容易产生于作为主相的晶粒的表面附近。因此，本发明中，在 Nd 晶粒 10 的晶粒的表面部分（外壳）处生成用 Dy 或 Tb 置换一部分 Nd 而得到的相，抑制反向磁畴的生成。另外，在提高 $Nd_2F_{14}B$ 金属间化合物的矫顽力（阻止反磁化）的效果方面，磁各向异性高的 Dy 和 Tb 均为有效元素。

[0062] 在此，本发明中，Dy、Tb 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 Dy（或 Tb）的有机金属化合物来进行。具体而言，在将添加有含有 Dy（或 Tb）的有机金属化合物的磁铁粉末烧结时，通过湿式分散而均匀附着到 Nd 磁铁粒子的粒子表面的该有机金属化合物中的 Dy（或 Tb），扩散进入到 Nd 磁铁粒子的结晶生长区域进行置换，形成图 2 所示的 Dy 层（或 Tb 层）。结果，如图 4 所示，Dy（或 Tb）偏在于 Nd 晶粒 10 的界面，从而可以提高永久磁铁 1 的矫顽力。

[0063] 另外，本发明中，特别是如后所述，将由 $M-(OR)_x$（式中，M 为 Dy 或 Tb，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 Dy（或 Tb）的有机金属化合物（例如，乙醇镝、正丙醇镝、乙醇铽等）添加到有机溶剂中，并在湿式状态下混合到磁铁粉末中。由此，可以使含有 Dy（或 Tb）的有机金属化合物在有机溶剂中分散，并将含有 Dy（或 Tb）的有机金属化合物有效地附着到 Nd 磁铁粒子的粒子表面。

[0064] 在此，作为满足所述 $M-(OR)_x$（式中，M 为 Dy 或 Tb，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 Dy 或 Tb。

[0065] 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，特别地，作为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 Dy 或 Tb，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 Dy 或 Tb，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。

[0066] 另外，如果将通过粉末压制成形而形成的成形体在适当的煅烧条件下煅烧，则可以防止 Dy 或 Tb 扩散渗透（固溶）到 Nd 晶粒 10 内。由此，在本发明中，虽然添加 Dy 或 Tb，但是也可以使由 Dy 或 Tb 置换的区域仅仅为外壳部分。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。

[0067] 另外，Dy 层（或 Tb 层）11 不必是仅由 Dy 化合物（或 Tb 化合物）构成的层，也可以是由 Dy 化合物（或 Tb 化合物）与 Nd 化合物的混合物构成的层。此时，通过添加 Nd 化合物，而形成由 Dy 化合物（或 Tb 化合物）与 Nd 化合物的混合物构成的层。结果，可以促进 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 $NdH_2$、乙酸钕水合物、乙酰乙酸钕 (III) 三水合物、2- 乙基己酸钕 (III)、六氟乙酰乙酸钕 (III) 二水合物、异丙醇钕、磷酸钕 (III)n 水合物、三氟乙酰乙酸钕、三氟甲磺酸钕等。

[0068] 另外，作为使 Dy 或 Tb 偏在于 Nd 晶粒 10 的晶粒间界处的构成，可以是使包含 Dy 或 Tb 的粒子点缀式存在于 Nd 晶粒 10 的晶粒间界的构成。即使是这样的构成，也可以得到同样的效果。另外，Dy 或 Tb 以何种方式偏在于 Nd 晶粒 10 的晶粒间界处，例如可以通过 SEM、TEM、三维原子探针法进行确认。

[0069] [ 永久磁铁的制造方法 1]

[0070] 以下，使用图 5 对本发明的永久磁铁 1 的第一制造方法进行说明。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。

[0071] 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。

[0072] 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。

[0073] 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 Dy（或 Tb）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 Dy 或 Tb，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，乙醇镝、正丙醇镝、乙醇铽等）。另外，所溶解的含有 Dy（或 Tb）的有机金属化合物的量没有特别限制，优选如前所述，使得在烧结后的磁铁中 Dy（或 Tb）的含量为 0.001 重量％～ 10 重量％，更优选 0.01 重量％～ 5 重量％的量。

[0074] 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。

[0075] 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、和利用溶剂等形成为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。

[0076] 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。

[0077] 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。

[0078] 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。

[0079] 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。

[0080] 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低于 0.2 重量％、更优选低于 0.1 重量％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。

[0081] 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。

[0082] 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 10-4Torr 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。

[0083] 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。

[0084] [ 永久磁铁的制造方法 2]

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 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低于 0.2 重量%、更优选低于 0.1 重量%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。

[0088] 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。

[0089] 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。

[0090] 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 与氧结合时，会造成剩余磁通密度或矫顽力下降。

[0091] 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）→ $NdH_2$（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 转移到大气中时，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。

[0092] 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。

[0093] 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。

[0094] 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。

[0095] 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。

[0096] 实施例

[0097] 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。

[0098] （实施例 1）

[0099] 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％正丙醇镝作为含有 Dy（或 Tb) 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。

[0100] （实施例 2）

[0101] 将添加的有机金属化合物设定为乙醇铽。其它条件与实施例 1 相同。

[0102] （实施例 3）

[0103] 将添加的有机金属化合物设定为乙醇镝。其它条件与实施例 1 相同。

[0104] （实施例 4）

[0105] 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。

[0106] （比较例 1）

[0107] 将添加的有机金属化合物设定为正丙醇镝，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。

[0108] （比较例 2）

[0109] 将添加的有机金属化合物设定为乙醇铽，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。

[0110] （比较例 3）

[0111] 将添加的有机金属化合物设定为乙酰丙酮合镝。其它条件与实施例 1 同样。

[0112] （比较例 4）

[0113] 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。

[0114] （比较例 5）

[0115] 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。

[0116] （实施例与比较例的残留碳量的比较研究）

[0117] 图 8 是分别表示实施例 1 ～ 3 和比较例 1 ～ 3 的永久磁铁的永久磁铁中的残留碳

量［重量％］的图。

[0118] 如图8所示，可以看出，实施例1～3与比较例1～3相比，可以显著降低磁铁粒子中残留的碳量。特别地，实施例1～3中，可以使磁铁粒子中残留的碳量低于0.2重量％。

[0119] 另外，将实施例1、3与比较例1、2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使有机金属化合物热分解，可以进行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。

[0120] 另外，将实施例1～3与比较例3比较时，可以看出，添加$M-(OR)_x$（式中，M为Dy或Tb，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Dy或Tb，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，特别地，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。

[0121] （实施例的永久磁铁的XMA表面分析结果研究）

[0122] 对实施例1～3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是实施例1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Dy元素的分布状态而得到的图。图11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Tb元素的分布状态而得到的图。

[0123] 如图9、11、12所示，实施例1～3的各永久磁铁中，从晶粒间界相中检测到氧化物或非氧化物形式的Dy。即，可以看出，实施例1～3的永久磁铁中，Dy从晶粒间界相扩散到主相，主相粒子的表面部分（外壳）中，在主相粒子的表面（晶粒间界）处形成一部分Nd由Dy置换而得到的相。

[0124] 另外，图10的分布图中，白色的部分表示Dy元素的分布。参考图10的SEM照片和分布图，分布图的白色部分（即Dy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1的永久磁铁中，Dy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Tb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Tb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，Tb偏在于磁铁的晶粒间界处。

[0125] 从以上的结果可以看出，在实施例1～3中，可以使Dy或Tb偏在于磁铁的晶粒间界处。

[0126] （实施例与比较例的SEM照片比较研究）

[0127] 图 14 是表示比较例 1 的永久磁铁的烧结后的 SEM 照片的图。图 15 是表示比较例 2 的永久磁铁的烧结后的 SEM 照片的图。图 16 是表示比较例 3 的永久磁铁的烧结后的 SEM 照片的图。

[0128] 另外，将实施例 1 ～ 3 与比较例 1 ～ 3 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 ～ 3 和比较例 1 中，基本上由钕磁铁的主相 $(Nd_2F_{14}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 α Fe 相。与此相对，残留碳量比实施例 1 ～ 3 和比较例 1 多的比较例 2、3 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 α Fe 相 93。在此，α Fe 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、3 这样在烧结工序中直到高温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 α Fe，从而显著降低磁铁特性。

[0129] 另一方面，在实施例 1 ～ 3 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，可以预先将所含有的碳烧失（减少碳量）。特别地，通过将煅烧时的温度设定为 200℃～ 900℃、更优选 400℃～ 900℃，可以将所含有的碳烧失必要量以上，可以使烧结后残留于磁铁内的碳量低于 0.2 重量％，更优选低于 0.1 重量％。而且，残留于磁铁内的碳量低于 0.2 重量％的实施例 1 ～ 3 中，在烧结工序中几乎不形成碳化物，无需担心象比较例 2、3 一样形成大量 α Fe 相 93。结果，如图 9 ～图 13 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 α Fe，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 Dy 或 Tb 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。

[0130] （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）

[0131] 图 17 是表示对于实施例 4 与比较例 4、5 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 17 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。

[0132] 如图 17 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 17 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℃～ 900℃，可以使碳量低于 0.2 重量％。

[0133] 另外，上述实施例 1 ～ 4 和比较例 1 ～ 5 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。

[0134] 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 Dy 或 Tb，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 Dy 或 Tb，也可以有

效地使添加的 Dy 或 Tb 偏在于磁铁的晶粒间界处。结果，可以减少 Dy 或 Tb 的使用量，抑制剩余磁通密度的下降，并且可以通过 Dy 或 Tb 充分提高矫顽力。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。

[0135] 另外，磁各向异性高的 Dy 或 Tb 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 Dy 或 Tb 抑制晶粒间界的反向磁畴的生成，因此可以提高矫顽力。另外，Dy 或 Tb 的添加量比现有技术少，因此可以抑制剩余磁通密度的下降。

[0136] 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会产生空隙，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。

[0137] 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。

[0138] 另外，将磁铁粉末或成形体煅烧的工序，由于通过特别地在 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有的碳烧失必要量以上。

[0139] 结果，烧结后残留于磁铁中的碳量低于 0.2 重量％，更优选低于 0.1 重量％，因此在磁铁的主相与晶粒间界相之间不会产生空隙，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。

[0140] 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，可以更容易地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。

[0141] 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 $NdH_2$。

[0142] 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。

[0143] 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。

[0144] 另外，在上述实施例 1 ～ 4 中，作为添加到磁铁粉末中的含有 Dy 或 Tb 的有机金属化合物使用正丙醇镝、乙醇镝或乙醇铽，但是，只要是 $M-(OR)_x$（式中，M 为 Dy 或 Tb，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。

[0145] 标号说明

[0146] 1 永久磁铁

[0147] 10Nd 晶粒

[0148] 11Dy 层（Tb 层）

[0149] 91 主相

[0150] 92 晶粒间界相

[0151] 93 α Fe 相

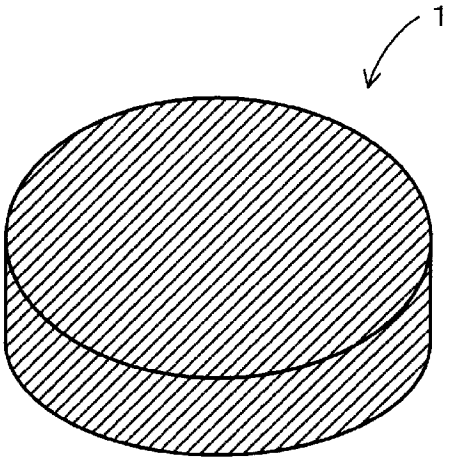



图 1

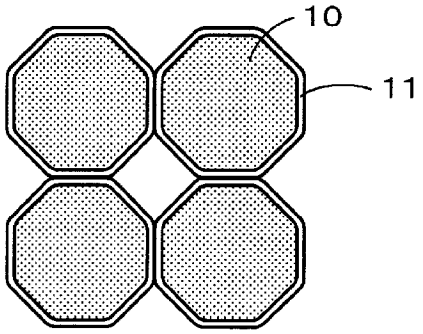



图 2

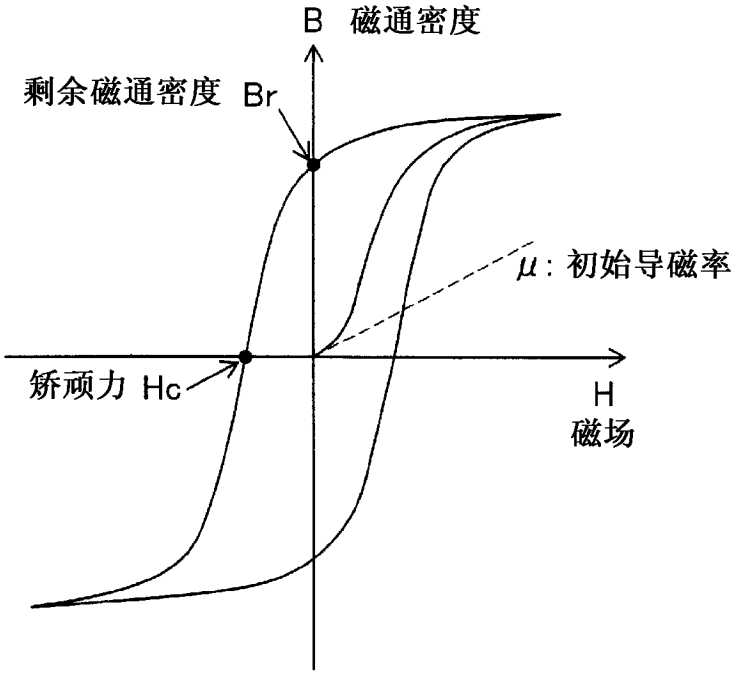



图 3

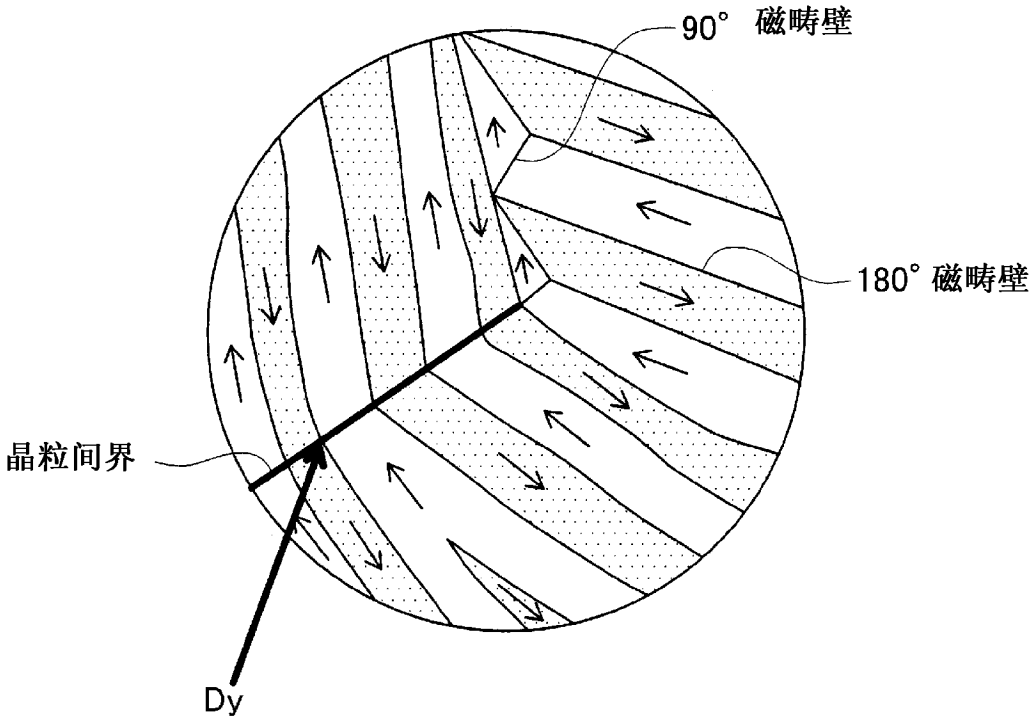



图 4

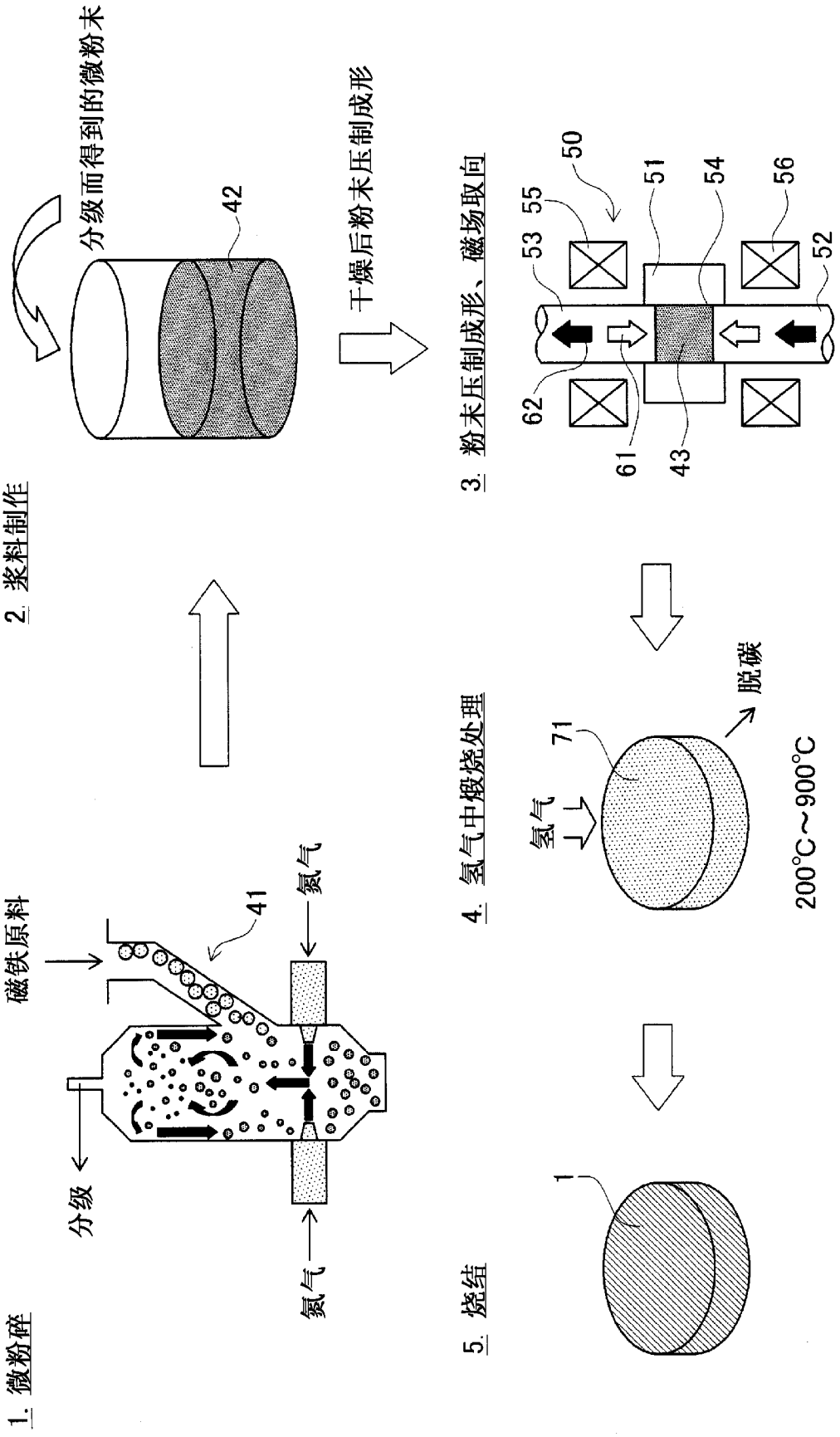

1. 微粉碎
磁铁原料
41
氮气
分级
氮气
2. 浆料制作
分级而得到的微粉末
42
干燥后粉末压制成形
3. 粉末压制成形、磁场取向
50
55
53
51
54
56
52
62
61
43
4. 氢气中煅烧处理
氢气
71
脱碳
200℃～900℃
5. 烧结
1

图 5

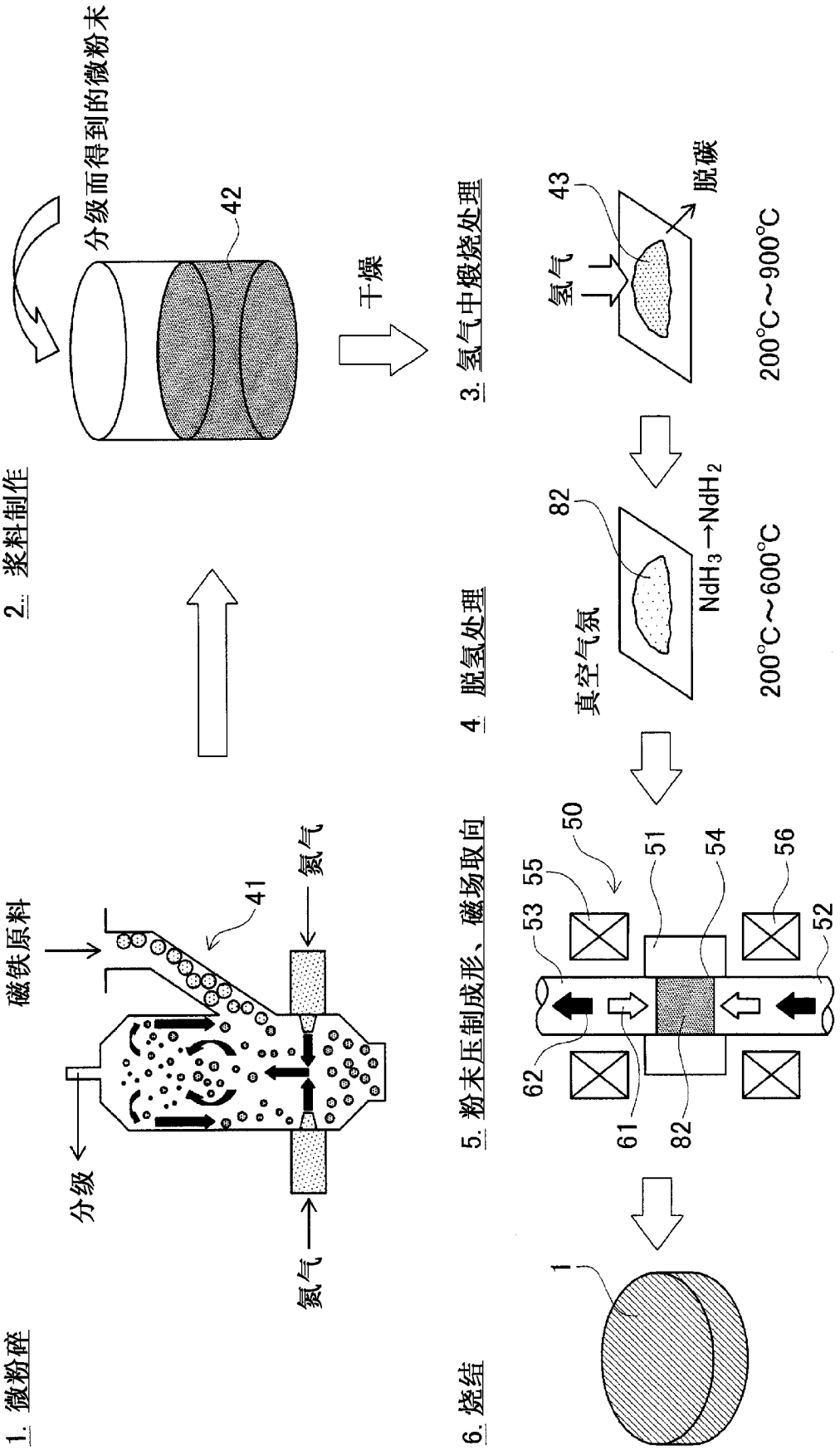

1. 微粉碎
磁铁原料
41
氮气
分级
氮气
2. 浆料制作
分级而得到的微粉末
42
干燥
3. 氢气中煅烧处理
氢气
43
脱碳
200℃～900℃
4. 脱氢处理
82
真空气氛
$NdH_3 \rightarrow NdH_2$
200℃～600℃
5. 粉末压制成形、磁场取向
50
55
53
51
54
56
52
62
61
82
6. 烧结
1

图 6

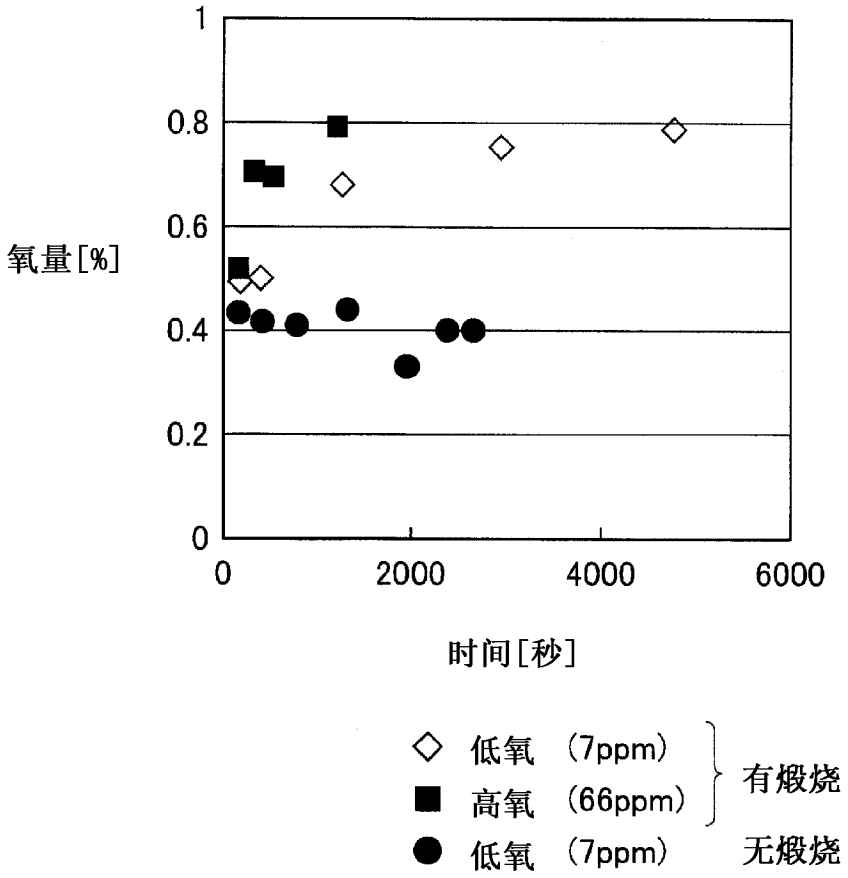



图 7

| | M | OR | 煅烧 | 碳量（重量%） |
|---|---|---|---|---|
| 实施例1 | Dy | 正丙醇盐 | 有 | 0. 17 |
| 实施例2 | Dy | 乙醇盐 | 有 | 0. 16 |
| 实施例3 | Tb | 乙醇盐 | 有 | 0. 16 |
| 比较例1 | Dy | 正丙醇盐 | 无 | 0. 20 |
| 比较例2 | Tb | 乙醇盐 | 无 | 0. 27 |
| 比较例3 | Dy | 乙酰丙酮合物 | 有 | 0. 28 |

添加物 M-(OR)x

图 8

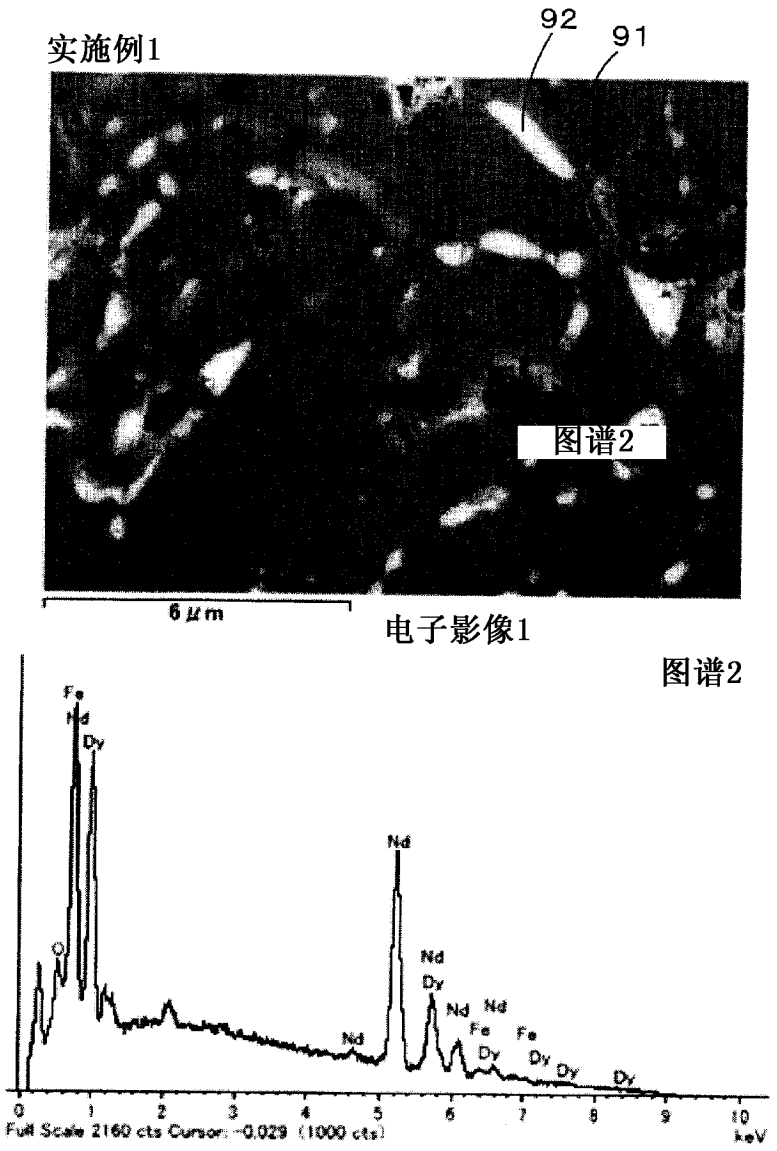

实施例1
92
91
图谱2
6 μm
电子影像1
图谱2
Fe
Nd
Dy
O
Nd
Nd
Dy
Nd
Nd
Fe
Dy
Fe
Dy
Dy
Dy
Nd
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 2160 cts Cursor: -0.029 (1000 cts)
keV

图 9

实施例1

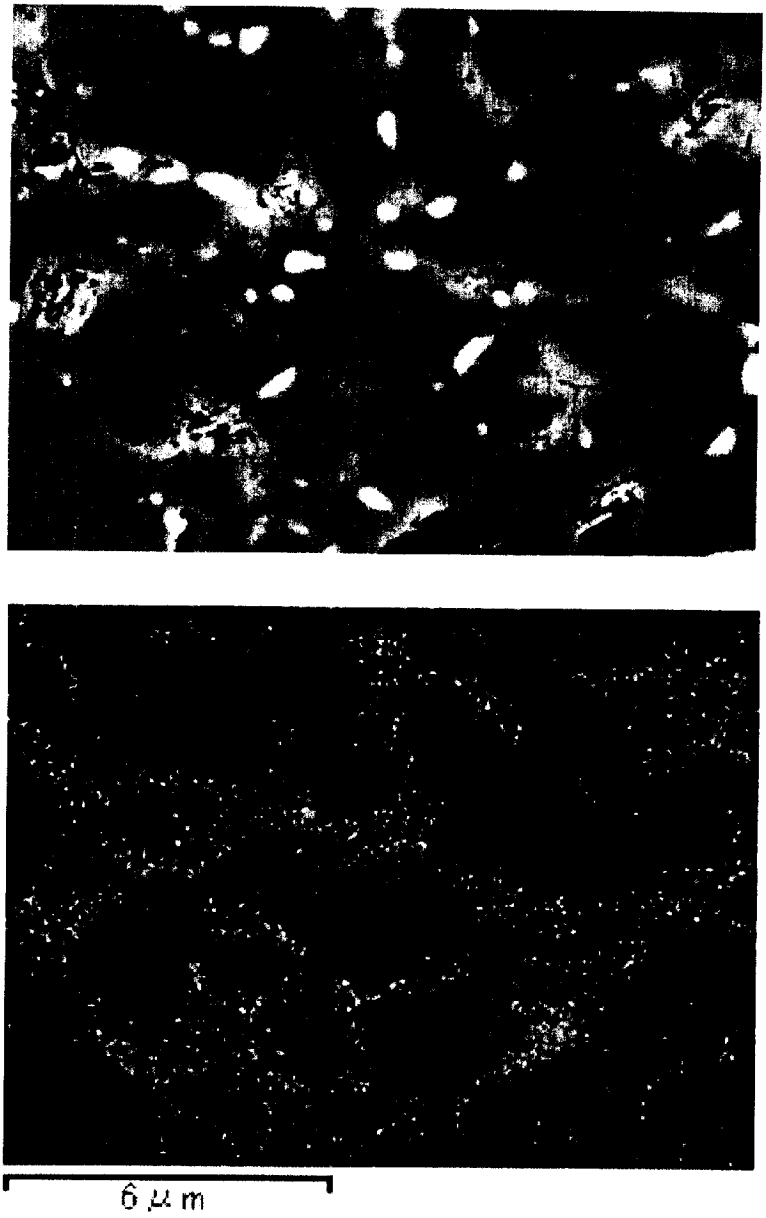
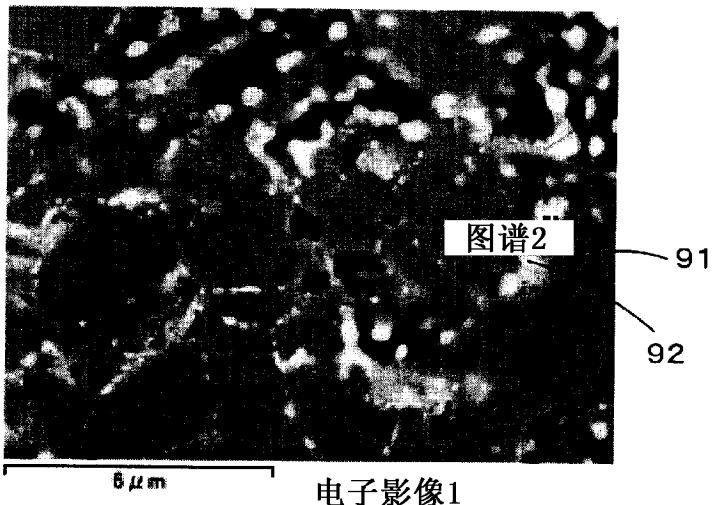



图 10

实施例2




电子影像1

图谱2

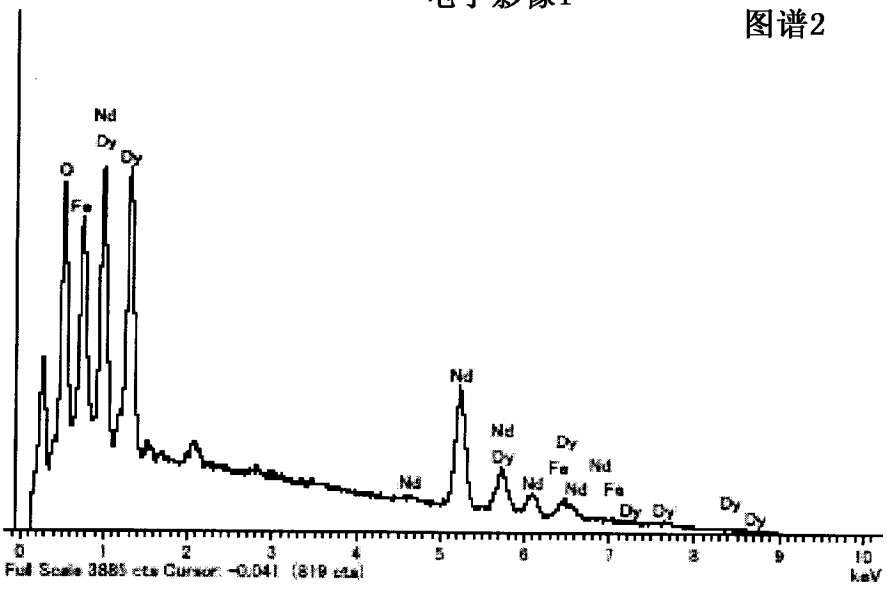



图 11

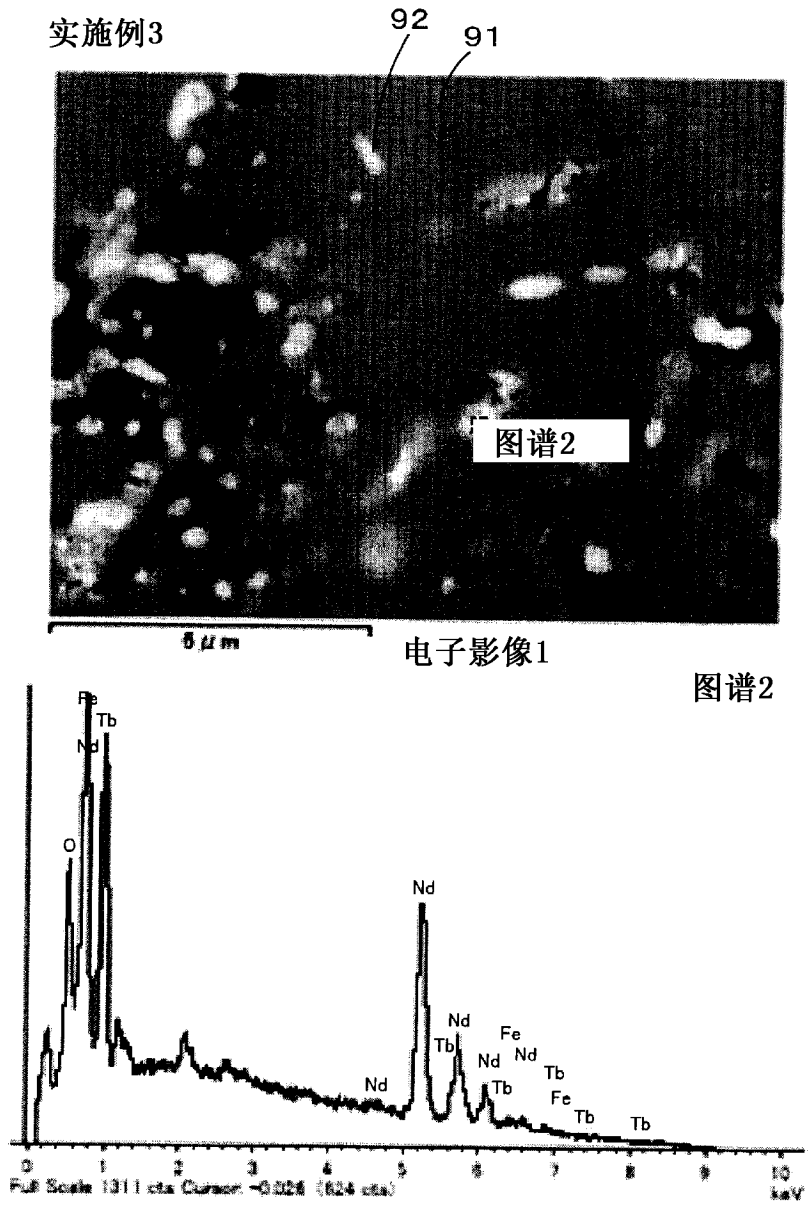

实施例3
92
91
图谱2
5 μm
电子影像1
图谱2
Fe
Tb
Nd
O
Nd
Nd
Tb
Nd
Fe
Nd
Tb
Nd
Tb
Fe
Tb
Tb
Nd
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
keV

图 12

**实施例3**

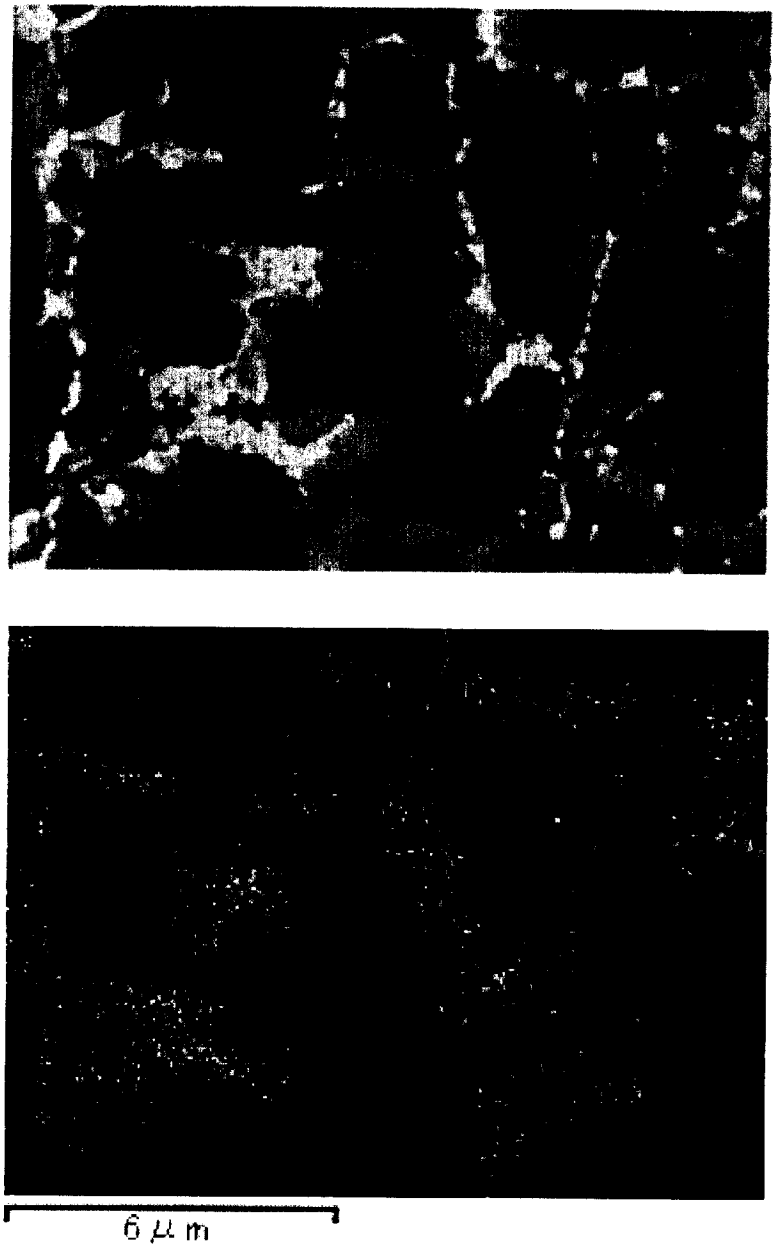



图 13

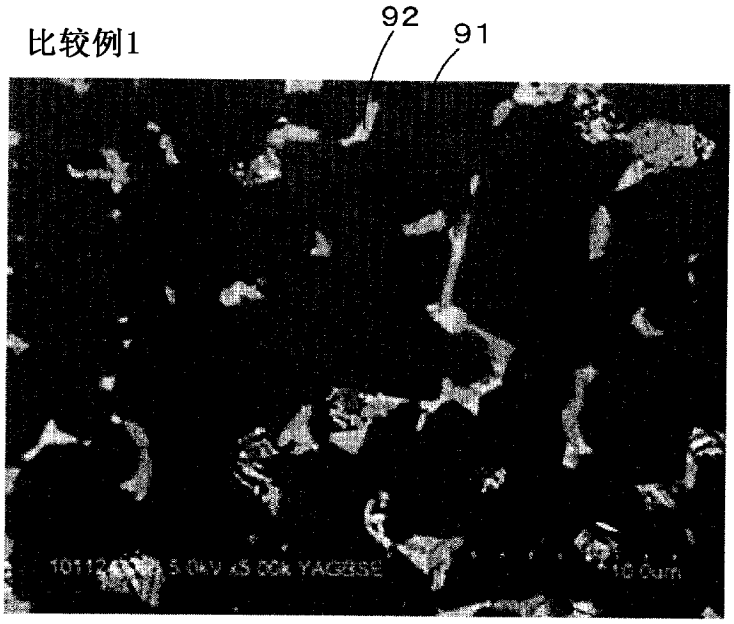



图 14

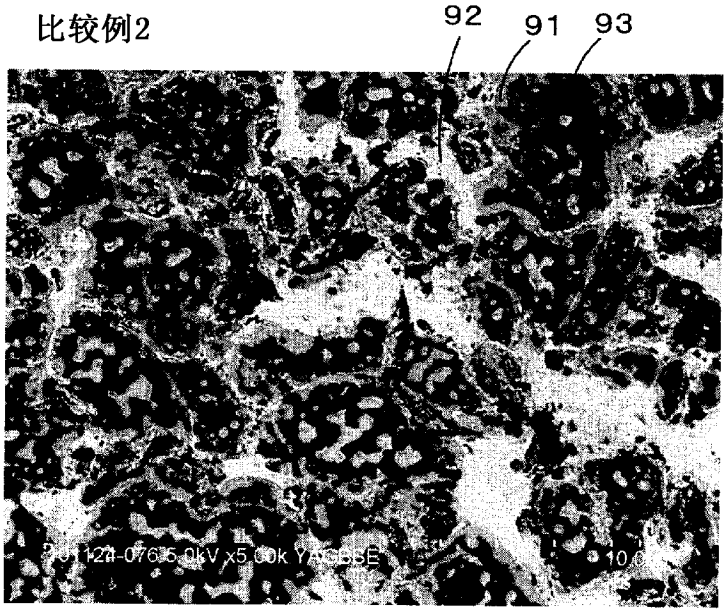



图 15

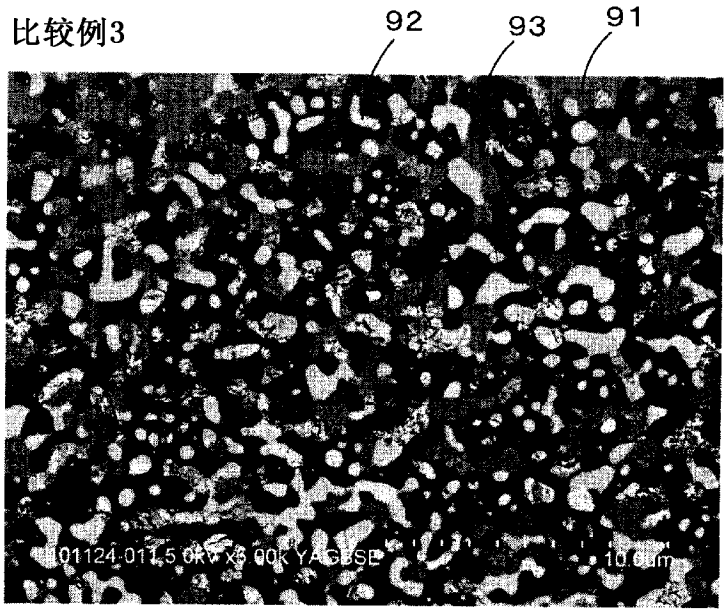

比较例3
92
93
91

图 16

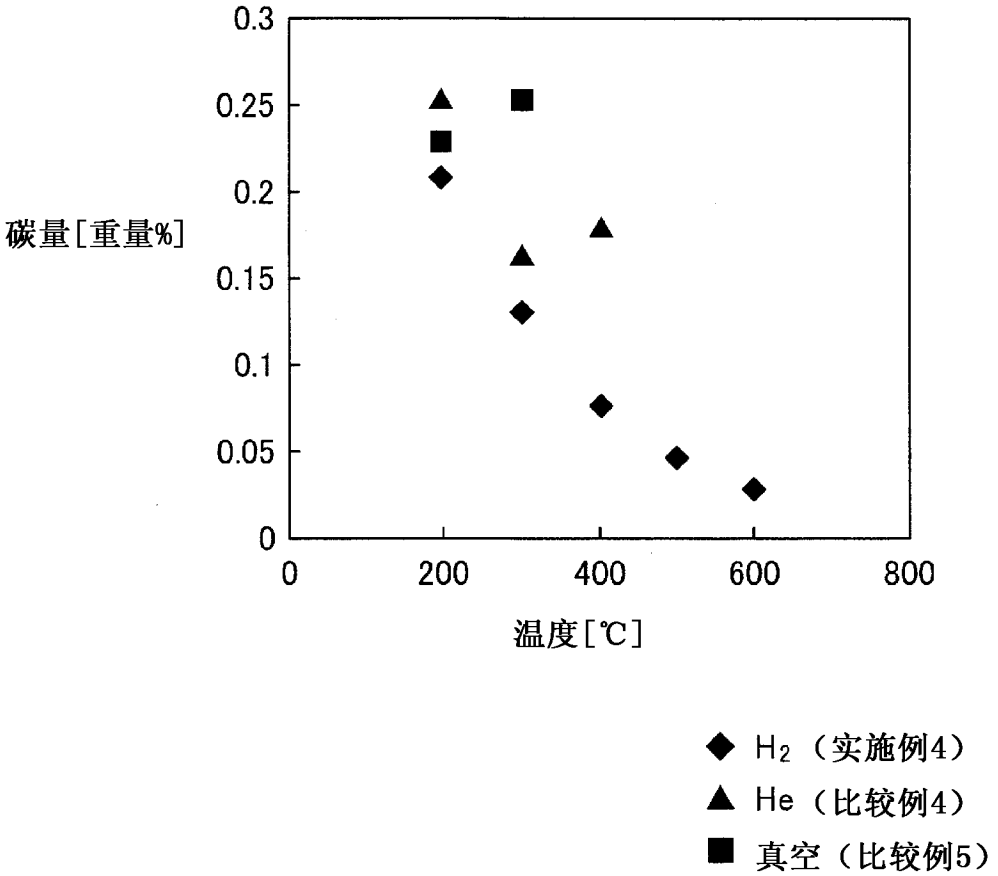

碳量[重量%]
0.3
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
0
200
400
600
800
温度[℃]
◆ H2（实施例4）
▲ He（比较例4）
■ 真空（比较例5）

图 17