

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2011/125595 A1

(43) 国際公開日

2011年10月13日(13.10.2011)

PCT

- (51) 国際特許分類:
H01F 41/02 (2006.01) C22C 38/00 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) H01F 1/053 (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01) H01F 1/08 (2006.01)
C22C 33/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057576
- (22) 国際出願日: 2011年3月28日(28.03.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-084457 2010年3月31日(31.03.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日東電工株式会社(NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 尾関 出光(OZEKI Izumi) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 久米 克也(KUME Katsuya) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

日東電工株式会社内 Osaka (JP). 平野 敬祐(HIRANO Keisuke) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 大牟礼 智弘(OMURE Tomohiro) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 太白 啓介(TAIHAKU Keisuke) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 尾崎 孝志(OZAKI Takashi) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).

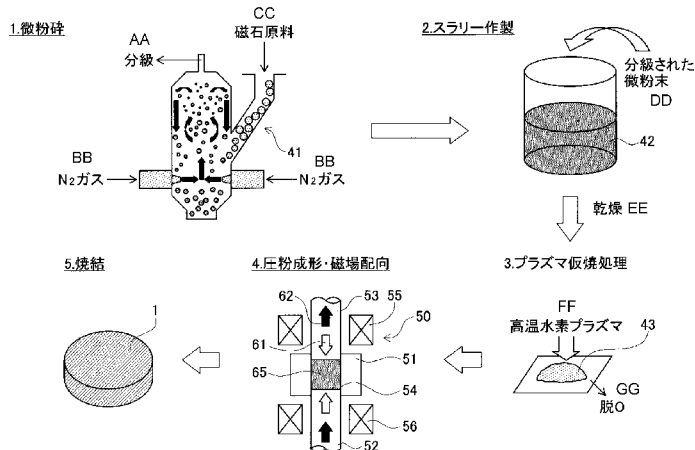
- (74) 代理人: 特許業務法人ネクスト(NEXT INTERNATIONAL); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦一丁目11番20号 大永ビルディング7階 Aichi (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,

[続葉有]

(54) Title: PERMANENT MAGNET AND MANUFACTURING METHOD FOR PERMANENT MAGNET

(54) 発明の名称: 永久磁石及び永久磁石の製造方法

[図5]



- 1 Pulverization
- 2 Slurry production
- 3 Plasma calcination
- 4 Powder compacting/Magnetic field orientation
- 5 Sintering
- AA Classification
- BB N₂ gas
- CC Magnet raw material
- DD Classified fine powder
- EE Drying
- FF High-temperature hydrogen plasma
- GG O removal

(57) Abstract: Disclosed are a permanent magnet and a manufacturing method for the permanent magnet in which the grain growth of magnet grains having a single-domain particle is inhibited during sintering, and in which the magnetic properties are improved. An organometallic compound solution, to which an organometallic compound represented by the formula M-(OR)_x has been added, is added to a powder of a pulverized neodymium magnet, and the organometallic compound is uniformly deposited on the surface of the neodymium magnet grains. Afterwards, the dried magnet powder is calcined by plasma heating, and a permanent magnet (1) is manufactured by sintering the calcined pulverulent calcined body after the formation thereof. (In the formula, M is V, Mo, Zr, Ta, Ti, W, or Nb. R is a substituent group comprising a hydrocarbon, R is a C2-6 alkyl group and can be a straight chain or a branched chain. x is an arbitrary integer.)

(57) 要約: 焼結時における単磁区粒子径を有する磁石粒子の粒成長を抑制するとともに、磁気性能を向上させた永久磁石及び永久磁石の製造方法を提供する。

粉砕されたネオジム磁石の微粉末に対して、M-(OR)_x (式中、MはV、Mo、Zr、Ta、Ti、W又はNbである。Rは炭化水素からなる置換基であり、Rは炭素数2~6のアルキル基のいずれかであり、直鎖でも分枝でも良い。xは任意の整数である。)で示される有機金属化合物が添加された有機金属化合物溶液を加え、ネオジム磁石の粒子表面に対して均一に有機金属化合物を付着させる。その後、乾燥させた磁石粉末をプラズマ加熱により仮焼処理を行い、更に、仮焼された粉末状の仮焼体を成形後に焼結することにより永久磁石1を製造する。

WO 2011/125595 A1



SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：永久磁石及び永久磁石の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、永久磁石及び永久磁石の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、ハイブリッドカーやハードディスクドライブ等に使用される永久磁石モータでは、小型軽量化、高出力化、高効率化が要求されている。そして、上記永久磁石モータにおいて小型軽量化、高出力化、高効率化を実現するに当たって、永久磁石モータに埋設される永久磁石について、薄膜化と更なる磁気特性の向上が求められている。尚、永久磁石としてはフェライト磁石、Sm-Co系磁石、Nd-Fe-B系磁石、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系磁石等があるが、特に残留磁束密度の高いNd-Fe-B系磁石が永久磁石モータ用の永久磁石として用いられる。

[0003] ここで、永久磁石の製造方法としては、一般的に粉末焼結法が用いられる。ここで、粉末焼結法は、先ず原材料を粗粉碎し、ジェットミル（乾式粉碎）により微粉碎した磁石粉末を製造する。その後、その磁石粉末を型に入れて、外部から磁場を印加しながら所望の形状にプレス成形する。そして、所望形状に成形された固形状の磁石粉末を所定温度（例えばNd-Fe-B系磁石では $800^{\circ}\text{C}\sim 1150^{\circ}\text{C}$ ）で焼結することにより製造する。

[0004] また、Nd-Fe-B等のNd系磁石は、耐熱温度が低いことが問題であった。従って、Nd系磁石を永久磁石モータに用いる場合には、該モータを連続駆動させると磁石の保磁力や残留磁束密度が徐々に低下することとなっていた。そこで、Nd系磁石を永久磁石モータに用いる場合には、Nd系磁石の耐熱性を向上させるために、磁気異方性の高いDy（ジスプロシウム）やTb（テルビウム）を添加し、磁石の保磁力を更に向上させることが図られている。

[0005] その一方で、DyやTbを使用することなく、磁石の保磁力を向上させる

ことも考えられる。例えば、永久磁石の磁気特性は、磁石の磁気特性が単磁区微粒子理論により導かれるために、焼結体の結晶粒径を微小にすれば磁気性能が基本的に向上することが知られている。ここで、焼結体の結晶粒径を微小にするためには、焼結前の磁石原料の粒径も微小にする必要がある。しかし、微小な粒径に微粉碎された磁石原料を成形し、焼結したとしても、焼結する際に磁石粒子の粒成長が発生するので、焼結後の焼結体の結晶粒径が焼結前よりも大きくなり、微小な結晶粒径を実現することができなかった。そして、結晶粒径が大きくなると、粒内において発生した磁壁が容易に移動するために保磁力が著しく低下する。

[0006] そこで、磁石粒子の粒成長を抑える手段として、磁石粒子の粒成長を抑える材料（以下、粒成長抑制剤という）を焼結前の磁石原料に添加する方法が考えられる。この方法によれば、焼結前の磁石粒子の表面を、例えば焼結温度より高い融点を備える金属化合物等の粒成長抑制剤で被覆することによって、焼結時の磁石粒子の粒成長を抑えることが可能となる。例えば、特開2004-250781号公報ではリンを粒成長抑制剤として磁石粉末に添加している。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特許第3298219号公報（第4頁、第5頁）
特許文献2：特開2004-250781号公報（第10～12頁、図2）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] しかし、前記特許文献2のように予め粒成長抑制剤を磁石原料のインゴット内に含有させることによって磁石粉末に添加することとすると、焼結後において粒成長抑制剤は磁石粒子の表面に位置せずに、磁石粒子内に拡散する。その結果、焼結時における粒成長の抑制を十分に図ることができず、また、磁石の残留磁束密度が低下する原因にもなっていた。また、粒成長を抑制

することによって焼結後の各磁石粒子を微小にすることができたとしても、焼結後の各磁石粒子が密な状態にあると、各磁石粒子間で交換相互作用が伝搬することが考えられる。その結果、外部から磁場が加わった場合に各磁石粒子の磁化反転が容易に生じ、保磁力が低下する問題があった。

[0009] また、粒成長抑制剤を有機溶媒中に分散させた状態でNd系磁石に添加することにより、粒成長抑制剤を磁石の粒界に対して偏在配置することも考えられる。しかしながら、一般的に有機溶媒を磁石に添加すると、後に真空乾燥等を行うことによって有機溶媒を揮発させたとしてもC含有物が磁石内に残留することとなる。そして、Ndと炭素との反応性が非常に高いため、焼結工程において高温までC含有物が残ると、カーバイドを形成する。その結果、形成されたカーバイドによって焼結後の磁石の主相と粒界相との間に空隙が生じ、磁石全体を緻密に焼結できずに磁気性能が著しく低下する問題があった。また、空隙が生じなかった場合でも、形成されたカーバイドによって焼結後の磁石の主相内に α Feが析出し、磁石特性を大きく低下させる問題があった。

[0010] 更に、有機溶媒を磁石粉末に添加すると、粒成長抑制剤（例えば高融点金属）が有機溶媒中に含まれる酸素と結びついた状態で存在する。ここで、Ndと酸素との反応性が非常に高いため、酸素が存在すると、焼結工程においてNdと酸素が結合しNd酸化物を形成することとなる。その結果、磁気特性が低下する問題があった。また、Ndが酸素と結合することによって化学量論組成（Nd₂Fe₁₄B）に基づく含有量よりもNdが不足し、焼結後の磁石の主相内に α Feが析出し、磁石特性を大きく低下させる問題があった。特に、磁石原料としてNdを量論組成に対して多めに含有させない場合には、その問題が大きくなる。

[0011] ここで、微細化された磁石粉末を得る方法としては、他にHDDR法があるが、HDDR法では同様に各結晶粒子間で交換相互作用を十分に分断することができない問題があった。

[0012] 本発明は前記従来における問題点を解消するためになされたものであり、

焼結時における単磁区粒子径を有する磁石粒子の粒成長を抑制することができるとともに、焼結後の結晶粒子間での交換相互作用を分断することによって各結晶粒子の磁化反転を妨げ、磁気性能を向上させることが可能となるとともに、有機金属化合物が添加された磁石粉末を、焼結前にプラズマ加熱により仮焼することにより、磁石粒子の含有する酸素量を予め低減させることができ、その結果、磁石特性の低下を防止することが可能となった永久磁石及び永久磁石の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0013] 前記目的を達成するため本発明に係る永久磁石は、磁石原料を磁石粉末に粉砕する工程と、前記粉砕された磁石粉末に以下の構造式 $M-(OR)_x$ （式中、MはV、Mo、Zr、Ta、Ti、W又はNbである。Rは炭化水素からなる置換基であり、直鎖でも分枝でも良い。xは任意の整数である。）で表わされる有機金属化合物を添加することにより、前記磁石粉末の粒子表面に前記有機金属化合物を付着させる工程と、前記有機金属化合物が粒子表面に付着された前記磁石粉末をプラズマ加熱により仮焼して仮焼体を得る工程と、前記仮焼体を成形することにより成形体を形成する工程と、前記成形体を焼結する工程と、により製造されることを特徴とする。
- [0014] また、本発明に係る永久磁石は、磁石原料を磁石粉末に粉砕する工程と、前記粉砕された磁石粉末に以下の構造式 $M-(OR)_x$ （式中、MはV、Mo、Zr、Ta、Ti、W又はNbである。Rは炭化水素からなる置換基であり、直鎖でも分枝でも良い。xは任意の整数である。）で表わされる有機金属化合物を添加することにより、前記磁石粉末の粒子表面に前記有機金属化合物を付着させる工程と、前記有機金属化合物が粒子表面に付着された前記磁石粉末を成形することにより成形体を形成する工程と、前記成形体をプラズマ加熱により仮焼して仮焼体を得る工程と、前記仮焼体を焼結する工程と、により製造されることを特徴とする。
- [0015] また、本発明に係る永久磁石は、前記仮焼体を得る工程では、高温水素プラズマ加熱により仮焼することを特徴とする。

[0016] また、本発明に係る永久磁石は、前記磁石粉末を粉砕する工程では、前記磁石原料を単磁区粒子径の磁石粉末を含む磁石粉末に粉砕することを特徴とする。

尚、単磁区粒子径とは単磁区粒子（熱消磁状態で内部に磁壁が存在せず、一つの磁化方向のみが存在する小領域からなる粒子）が有する粒径であり、例えば $0.2\mu\text{m}\sim 1.2\mu\text{m}$ の粒径の粒子とする。

[0017] また、本発明に係る永久磁石は、前記構造式 $\text{M}-(\text{OR})_x$ のRが、アルキル基であることを特徴とする。

[0018] また、本発明に係る永久磁石は、前記構造式 $\text{M}-(\text{OR})_x$ のRが、炭素数2～6のアルキル基のいずれかであることを特徴とする。

[0019] また、本発明に係る永久磁石は、前記有機金属化合物を形成する金属が、焼結後に前記永久磁石の粒界に偏在していることを特徴とする。

[0020] また、本発明に係る永久磁石は、前記有機金属化合物を形成する金属が、焼結後に前記永久磁石の結晶粒子表面に $1\text{nm}\sim 200\text{nm}$ の厚さの層を形成することを特徴とする。

[0021] また、本発明に係る永久磁石の製造方法は、磁石原料を磁石粉末に粉砕する工程と、前記粉砕された磁石粉末に以下の構造式 $\text{M}-(\text{OR})_x$ （式中、MはV、Mo、Zr、Ta、Ti、W又はNbである。Rは炭化水素からなる置換基であり、直鎖でも分枝でも良い。xは任意の整数である。）で表わされる有機金属化合物を添加することにより、前記磁石粉末の粒子表面に前記有機金属化合物を付着させる工程と、前記有機金属化合物が粒子表面に付着された前記磁石粉末をプラズマ加熱により仮焼して仮焼体を得る工程と、前記仮焼体を成形することにより成形体を形成する工程と、前記成形体を焼結する工程と、を有することを特徴とする。

[0022] また、本発明に係る永久磁石の製造方法は、磁石原料を磁石粉末に粉砕する工程と、前記粉砕された磁石粉末に以下の構造式 $\text{M}-(\text{OR})_x$ （式中、MはV、Mo、Zr、Ta、Ti、W又はNbである。Rは炭化水素からなる置換基であり、直鎖でも分枝でも良い。xは任意の整数である。）で表わさ

れる有機金属化合物を添加することにより、前記磁石粉末の粒子表面に前記有機金属化合物を付着させる工程と、前記有機金属化合物が粒子表面に付着された前記磁石粉末を成形することにより成形体を形成する工程と、前記成形体をプラズマ加熱により仮焼して仮焼体を得る工程と、前記仮焼体を焼結する工程と、を有することを特徴とする。

[0023] また、本発明に係る永久磁石の製造方法は、前記仮焼体を得る工程では、高温水素プラズマ加熱により仮焼することを特徴とする。

[0024] また、本発明に係る永久磁石の製造方法は、前記磁石粉末を粉砕する工程では、前記磁石原料を単磁区粒子径の磁石粉末を含む磁石粉末に粉砕することを特徴とする。

[0025] また、本発明に係る永久磁石の製造方法は、前記構造式 $M-(OR)_x$ のRが、アルキル基であることを特徴とする。

[0026] 更に、本発明に係る永久磁石の製造方法は、前記構造式 $M-(OR)_x$ のRが、炭素数2～6のアルキル基のいずれかであることを特徴とする。

発明の効果

[0027] 前記構成を有する本発明に係る永久磁石によれば、有機金属化合物に含まれるV、Mo、Zr、Ta、Ti、W又はNbを磁石の粒界に対して効率よく偏在させることができる。その結果、焼結時の磁石粒子の粒成長を抑制することができるとともに、結晶粒子間での交換相互作用を分断することによって各結晶粒子の磁化反転を妨げ、磁気性能を向上させることが可能となる。また、V、Mo、Zr、Ta、Ti、W又はNbの添加量を従来に比べて少量にできるので、残留磁束密度の低下を抑制することができる。また、有機金属化合物が添加された磁石粉末を、焼結前にプラズマ加熱により仮焼するので、焼結する前において磁石粒子の含有する酸素量を予め低減させることができる。その結果、焼結後の磁石の主相内に αFe が析出することや酸化物の生成を抑え、磁石特性を大きく低下させることがない。

更に、粉末状の磁石粒子に対して仮焼を行うので、成形後の磁石粒子に対して仮焼を行う場合と比較して、金属酸化物の還元を磁石粒子全体に対して

より容易に行うことができる利点がある。即ち、磁石粒子の含有する酸素量をより確実に低減させることが可能となる。

[0028] また、本発明に係る永久磁石によれば、有機金属化合物に含まれるV、Mo、Zr、Ta、Ti、W又はNbを磁石の粒界に対して効率よく偏在させることができる。その結果、焼結時の磁石粒子の粒成長を抑制することができるとともに、結晶粒子間での交換相互作用を分断することによって各結晶粒子の磁化反転を妨げ、磁気性能を向上させることが可能となる。また、V、Mo、Zr、Ta、Ti、W又はNbの添加量を従来に比べて少量にできるので、残留磁束密度の低下を抑制することができる。また、有機金属化合物が添加された磁石粉末の成形体を、焼結前にプラズマ加熱により仮焼するので、焼結する前において磁石粒子の含有する酸素量を予め低減させることができる。その結果、焼結後の磁石の主相内に α Feが析出することや酸化物の生成を抑え、磁石特性を大きく低下させることがない。

[0029] また、本発明に係る永久磁石によれば、高温水素プラズマ加熱を用いて仮焼するので、高い濃度の水素ラジカルを生成することができ、有機金属化合物を形成する金属が安定な酸化物として磁石粉末中に存在する場合であっても、水素ラジカルを用いて金属への還元や酸化数低減を低温で容易に行うことが可能となる。

[0030] また、本発明に係る永久磁石によれば、焼結時の単磁区粒子径を有する磁石粒子の粒成長を抑制することができる。また、粒成長が抑制されることにより、焼結後の永久磁石の結晶粒を単磁区とすることが可能となる。その結果、永久磁石の磁気性能を飛躍的に向上させることが可能となる。

[0031] また、本発明に係る永久磁石によれば、磁石粉末に添加する有機金属化合物として、アルキル基から構成される有機金属化合物を用いるので、有機金属化合物の熱分解を容易に行うことが可能となる。その結果、例えば焼結前に水素雰囲気中で磁石粉末又は成形体の仮焼を行う場合に、磁石粉末又は成形体中の炭素量をより確実に低減させることが可能となる。それにより、焼結後の磁石の主相内に α Feが析出することを抑え、磁石全体を緻密に焼結す

ることが可能となり、保磁力が低下することを防止できる。

[0032] また、本発明に係る永久磁石によれば、磁石粉末に添加する有機金属化合物として、炭素数2～6のアルキル基から構成される有機金属化合物を用いるので、低温で有機金属化合物の熱分解を行うことが可能となる。その結果、例えば焼結前に水素雰囲気中で磁石粉末又は成形体の仮焼を行う場合に、有機金属化合物の熱分解を磁石粉末全体又は成形体全体に対してより容易に行うことができる。即ち、仮焼処理によって、磁石粉末又は成形体中の炭素量をより確実に低減させることが可能となる。

[0033] また、本発明に係る永久磁石によれば、高融点金属であるV、Mo、Zr、Ta、Ti、W又はNbが焼結後に磁石の粒界に偏在するので、粒界に偏在されたV、Mo、Zr、Ta、Ti、W又はNbが焼結時の磁石粒子の粒成長を抑制するとともに、焼結後における結晶粒子間での交換相互作用を分断することによって各磁石粒子の磁化反転を妨げ、磁気性能を向上させることが可能となる。

[0034] また、本発明に係る永久磁石によれば、高融点金属であるV、Mo、Zr、Ta、Ti、W又はNbが焼結後に磁石の粒子表面に1nm～200nmの厚さの層を形成するので、焼結時の磁石粒子の粒成長を抑制するとともに、焼結後における結晶粒子間での交換相互作用を分断することによって各結晶粒子の磁化反転を妨げ、磁気性能を向上させることが可能となる。

[0035] また、本発明に係る永久磁石の製造方法によれば、有機金属化合物に含まれるV、Mo、Zr、Ta、Ti、W又はNbを磁石の粒界に対して効率よく偏在させた永久磁石を製造することが可能となる。その結果、製造された永久磁石において、焼結時の磁石粒子の粒成長を抑制することができるとともに、焼結後における結晶粒子間での交換相互作用を分断することによって各結晶粒子の磁化反転を妨げ、磁気性能を向上させることが可能となる。また、V、Mo、Zr、Ta、Ti、W又はNbの添加量を従来に比べて少量にできるので、残留磁束密度の低下を抑制することができる。また、有機金属化合物が添加された磁石粉末を、焼結前にプラズマ加熱により仮焼するの

で、焼結する前において磁石粒子の含有する酸素量を予め低減させることができる。その結果、焼結後の磁石の主相内に α Feが析出することや酸化物の生成を抑え、磁石特性を大きく低下させることがない。

更に、粉末状の磁石粒子に対して仮焼を行うので、成形後の磁石粒子に対して仮焼を行う場合と比較して、金属酸化物の還元を磁石粒子全体に対してより容易に行うことができる利点がある。即ち、磁石粒子の含有する酸素量をより確実に低減させることが可能となる。

[0036] また、本発明に係る永久磁石の製造方法によれば、有機金属化合物に含まれるV、Mo、Zr、Ta、Ti、W又はNbを磁石の粒界に対して効率よく偏在させた永久磁石を製造することが可能となる。その結果、製造された永久磁石において、焼結時の磁石粒子の粒成長を抑制することができるとともに、焼結後における結晶粒子間での交換相互作用を分断することによって各結晶粒子の磁化反転を妨げ、磁気性能を向上させることが可能となる。また、V、Mo、Zr、Ta、Ti、W又はNbの添加量を従来に比べて少量にできるので、残留磁束密度の低下を抑制することができる。また、有機金属化合物が添加された磁石粉末の成形体を、焼結前にプラズマ加熱により仮焼するので、焼結する前において磁石粒子の含有する酸素量を予め低減させることができる。その結果、焼結後の磁石の主相内に α Feが析出することや酸化物の生成を抑え、磁石特性を大きく低下させることがない。

[0037] また、本発明に係る永久磁石の製造方法によれば、高温水素プラズマ加熱を用いて仮焼するので、高い濃度の水素ラジカルを生成することができ、有機金属化合物を形成する金属が安定な酸化物として磁石粉末中に存在する場合であっても、水素ラジカルを用いて金属への還元や酸化数低減を低温で容易に行うことが可能となる。

[0038] また、本発明に係る永久磁石の製造方法によれば、焼結時の単磁区粒子径を有する磁石粒子の粒成長を抑制することができる。また、粒成長が抑制されることにより、焼結後の永久磁石の結晶粒を単磁区とすることが可能となる。その結果、永久磁石の磁気性能を飛躍的に向上させることが可能となる。

。

[0039] また、本発明に係る永久磁石の製造方法によれば、磁石粉末に添加する有機金属化合物として、アルキル基から構成される有機金属化合物を用いるので、有機金属化合物の熱分解を容易に行うことが可能となる。その結果、例えば焼結前に水素雰囲気中で磁石粉末又は成形体の仮焼を行う場合に、磁石粉末又は成形体中の炭素量をより確実に低減させることが可能となる。それにより、焼結後の磁石の主相内に α Feが析出することを抑え、磁石全体を緻密に焼結することが可能となり、保磁力が低下することを防止できる。

[0040] 更に、本発明に係る永久磁石の製造方法によれば、磁石粉末に添加する有機金属化合物として、炭素数2～6のアルキル基から構成される有機金属化合物を用いるので、低温で有機金属化合物の熱分解を行うことが可能となる。その結果、例えば焼結前に水素雰囲気中で磁石粉末又は成形体の仮焼を行う場合に、有機金属化合物の熱分解を磁石粉末全体又は成形体全体に対してより容易に行うことができる。即ち、仮焼処理によって、磁石粉末又は成形体中の炭素量をより確実に低減させることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0041] [図1] 図1は、本発明に係る永久磁石を示した全体図である。

[図2] 図2は、本発明に係る永久磁石の粒界付近を拡大して示した模式図である。

[図3] 図3は、強磁性体の磁区構造を示した模式図である。

[図4] 図4は、本発明に係る永久磁石の粒界付近を拡大して示した模式図である。

[図5] 図5は、本発明に係る永久磁石の第1の製造方法における製造工程を示した説明図である。

[図6] 図6は、高温水素プラズマ加熱を用いた仮焼処理の優位性を説明した図である。

[図7] 図7は、本発明に係る永久磁石の第2の製造方法における製造工程を示した説明図である。

[図8] 図8は、実施例と比較例の永久磁石について、200 eV～215 eVの結合エネルギーの範囲で検出されたスペクトルを示した図である。

[図9] 図9は、図8に示すスペクトルの波形解析の結果について示した図である。

発明を実施するための形態

[0042] 以下、本発明に係る永久磁石及び永久磁石の製造方法について具体化した実施形態について以下に図面を参照しつつ詳細に説明する。

[0043] [永久磁石の構成]

まず、本発明に係る永久磁石1の構成について説明する。図1は本発明に係る永久磁石1を示した全体図である。尚、図1に示す永久磁石1は円柱形状を備えるが、永久磁石1の形状は成形に用いるキャビティの形状によって変化する。

本発明に係る永久磁石1としては例えばNd-Fe-B系磁石を用いる。また、永久磁石1を形成する各結晶粒子の界面（粒界）には、永久磁石1の保磁力を高める為のNb（ニオブ）、V（バナジウム）、Mo（モリブデン）、Zr（ジルコニウム）、Ta（タンタル）、Ti（チタン）又はW（タングステン）が偏在する。尚、各成分の含有量はNd：25～37wt%、Nb、V、Mo、Zr、Ta、Ti、Wのいずれか（以下、Nb等という）：0.01～5wt%、B：1～2wt%、Fe（電解鉄）：60～75wt%とする。また、磁気特性向上の為、Co、Cu、Al、Si等の他元素を少量含んでも良い。

[0044] 具体的に、本発明に係る永久磁石1は、図2に示すように永久磁石1を構成するNd結晶粒子10の結晶粒の表面部分（外殻）において、Ndの一部を高融点金属であるNb等で置換した層11（以下、高融点金属層11という）を生成することにより、Nb等をNd結晶粒子10の粒界に対して偏在させる。図2は永久磁石1を構成するNd結晶粒子10を拡大して示した図である。尚、高融点金属層11は、非磁性となることが好ましい。

[0045] ここで、本発明ではNb等の置換は、後述のように粉碎された磁石粉末を

成形する前にNb等を含む有機金属化合物が添加されることにより行われる。具体的には、Nb等を含む有機金属化合物を添加した磁石粉末を焼結する際に、湿式分散によりNd結晶粒子10の粒子表面に均一付着された該有機金属化合物中のNb等が、Nd結晶粒子10の結晶成長領域へと拡散侵入して置換が行われ、図2に示す高融点金属層11を形成する。尚、Nd結晶粒子10は、例えばNd₂Fe₁₄B金属間化合物から構成され、高融点金属層11は例えばNbFeB金属間化合物から構成される。

[0046] また、本発明では、特に後述のようにM-(OR)_x (式中、MはV、Mo、Zr、Ta、Ti、W又はNbである。Rは炭化水素からなる置換基であり、直鎖でも分枝でも良い。xは任意の整数である。) で表わされるNb等を含む有機金属化合物 (例えば、ニオブエトキシド、ニオブn-プロポキシド、ニオブn-ブトキシド、ニオブn-ヘキソキシドなど) を有機溶媒に添加し、湿式状態で磁石粉末に混合する。それにより、Nb等を含む有機金属化合物を有機溶媒中で分散させ、Nd結晶粒子10の粒子表面にNb等を含む有機金属化合物を均一付着することが可能となる。

[0047] ここで、上記M-(OR)_x (式中、MはV、Mo、Zr、Ta、Ti、W又はNbである。Rは炭化水素からなる置換基であり、直鎖でも分枝でも良い。xは任意の整数である。) の構造式を満たす有機金属化合物として金属アルコキシドがある。金属アルコキシドとは、一般式M(OR)_n (M: 金属元素、R: 有機基、n: 金属又は半金属の価数) で表される。また、金属アルコキシドを形成する金属又は半金属としては、W、Mo、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Ir、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Al、Ga、In、Ge、Sb、Y、lanthanideなどが挙げられる。但し、本発明では特に、高融点金属を用いる。更に、後述のように焼結時における磁石の主相との相互拡散防止する目的から、高融点金属の内でも特にV、Mo、Zr、Ta、Ti、W又はNbを用いることが好ましい。

[0048] また、アルコキシドの種類は特に限定されることなく、例えば、メトキシド、エトキシド、プロポキシド、イソプロポキシド、ブトキシド、炭素数4

以上のアルコキシド等が挙げられる。但し、本発明では後述のように低温分解で残炭を抑制する目的から、低分子量のものを用いる。また、炭素数1のメトキシドについては分解し易く、取扱いが困難であるので、特にRに含まれる炭素数が2~6のアルコキシドであるエトキシド、メトキシド、イソプロポキシド、プロポキシド、ブトキシドなどを用いることが好ましい。即ち、本発明では、特に磁石粉末に添加する有機金属化合物として $M-(OR)_x$ （式中、MはV、Mo、Zr、Ta、Ti、W又はNbである。Rはアルキル基であり、直鎖でも分枝でも良い。xは任意の整数である。）で表わされる有機金属化合物、より好ましくは、 $M-(OR)_x$ （式中、MはV、Mo、Zr、Ta、Ti、W又はNbである。Rは炭素数2~6のアルキル基のいずれかであり、直鎖でも分枝でも良い。xは任意の整数である。）で表わされる有機金属化合物を用いることが望ましい。

- [0049] また、圧粉成形により成形された成形体を適切な焼成条件で焼成すれば、Nb等がNd結晶粒子10内へと拡散浸透（固溶化）することを防止できる。それにより、本発明では、Nb等を添加したとしても焼結後に粒界のみにNb等を偏在させることができる。その結果、結晶粒全体としては（すなわち、焼結磁石全体としては）、コアの $Nd_2Fe_{14}B$ 金属間化合物相が高い体積割合を占めた状態となる。それにより、その磁石の残留磁束密度（外部磁場の強さを0にしたときの磁束密度）の低下を抑制することができる。
- [0050] また、一般的に、焼結後の各Nd結晶粒子10が密な状態にあると、各Nd結晶粒子10間で交換相互作用が伝搬することが考えられる。その結果、外部から磁場が加わった場合に各結晶粒子の磁化反転が容易に生じ、仮に焼結後の結晶粒子をそれぞれ単磁区構造とすることができたとしても、保磁力は低下する。しかしながら、本発明では、Nd結晶粒子10の表面にコーティングされた非磁性の高融点金属層11によって、Nd結晶粒子10間での交換相互作用を分断され、外部から磁場が加わった場合でも各結晶粒子の磁化反転を妨げる。
- [0051] また、Nd結晶粒子10の表面にコーティングされた高融点金属層11は

、永久磁石 1 の焼結時においては Nd 結晶粒子 10 の平均粒径が増加する所謂粒成長を抑制する手段としても機能する。以下に、高融点金属層 11 による永久磁石 1 の粒成長抑制の機構について図 3 を用いて説明する。図 3 は強磁性体の磁区構造を示した模式図である。

[0052] 一般的に、結晶と別の結晶との間に残された不連続な境界面である粒界は過剰なエネルギーをもつため、高温ではエネルギーを低下させようとする粒界移動が起こる。従って、高温（例えば Nd-Fe-B 系磁石では 800°C~1150°C）で磁石原料の焼結を行うと、小さな磁石粒子は収縮して消失し、残った磁石粒子の平均粒径が増加する所謂粒成長が発生する。

[0053] ここで、本発明では、 $M-(OR)_x$ （式中、MはV、Mo、Zr、Ta、Ti、W又はNbである。Rは炭化水素からなる置換基であり、直鎖でも分枝でも良い。xは任意の整数である。）で表わされる有機金属化合物を添加することにより、図 3 に示すように磁石粒子の界面に高融点金属である Nb 等が偏在化される。そして、この偏在化された高融点金属により、高温時に発生する粒界の移動が妨げられ、粒成長を抑制することができる。

[0054] 更に、有機金属化合物を磁石粉末に添加すると、Nb 等が有機金属化合物中に含まれる酸素と結びついた状態（例えば NbO、Nb₂O₃、NbO₂、Nb₂O₅など）で存在する。ここで、Nd と酸素との反応性が非常に高いため、酸素が存在すると、焼結工程において Nd と酸素が結合し Nd 酸化物を形成することとなる。その結果、磁気特性が低下する問題がある。また、Nd が酸素と結合することによって化学量論組成（Nd₂Fe₁₄B）に基づく含有量よりも Nd が不足し、焼結後の磁石の主相内に α Fe が析出し、磁石特性を大きく低下させる問題もある。特に、磁石原料として Nd を量論組成に対して多めに含有させない場合には、その問題が大きくなる。しかしながら、後述のプラズマ加熱による仮焼処理を行うことによって、酸素と結びついた状態で存在する Nb 等を金属 Nb 等への還元することや、NbO 等のより酸化数の少ない酸化物への還元（即ち酸化数の低減）を行うことができ、酸素を低減することが可能となる。その結果、焼結時に Nd が酸素と結びつくことを防

止し、 α Feの析出を抑制することも可能となる。

[0055] また、Nd結晶粒子10の粒径Dは $0.2\ \mu\text{m}\sim 1.2\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3\ \mu\text{m}$ 程度とすることが望ましい。また、高融点金属層11の厚さdは $1\ \text{nm}\sim 200\ \text{nm}$ 、好ましくは $2\ \text{nm}\sim 50\ \text{nm}$ とする。それによって、焼結時のNd磁石粒子の粒成長を抑制でき、また、焼結後におけるNd結晶粒子10間での交換相互作用を分断することができる。尚、高融点金属層11の厚さdが大きくなりすぎると、磁性を発現しない非磁性成分の含有率が大きくなるので、残留磁束密度が低下することとなる。

[0056] そして、Nd結晶粒子10の粒径Dを $0.2\ \mu\text{m}\sim 1.2\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3\ \mu\text{m}$ 程度とすれば、その結晶粒を単磁区とすることが可能となる。その結果、永久磁石1の磁気性能を飛躍的に向上させることが可能となる。

[0057] 尚、高融点金属をNd結晶粒子10の粒界に対して偏在させる構成としては、図4に示すようにNd結晶粒子10の粒界に対して高融点金属からなる粒12を点在させる構成としても良い。図4に示す構成であっても、同様の効果（粒成長抑制、交換相互作用の分断）を得ることが可能となる。尚、高融点金属がNd結晶粒子10の粒界に対してどのように偏在しているかは、例えばSEMやTEMや3次元アトムプローブ法により確認することができる。

[0058] また、高融点金属層11はNb化合物、V化合物、Mo化合物、Zr化合物、Ta化合物、Ti化合物又はW化合物（以下、Nb等化合物という）のみから構成される層である必要はなく、Nb等化合物とNd化合物との混合体からなる層であっても良い。その場合には、Nd化合物を添加することによって、Nb等化合物とNd化合物との混合体からなる層を形成する。その結果、Nd磁石粉末の焼結時の液相焼結を助長することができる。尚、添加するNd化合物としては、 NdH_2 、酢酸ネオジム水和物、ネオジム（III）アセチルアセトナート三水和物、2-エチルヘキサン酸ネオジム（III）、ネオジム（III）ヘキサフルオロアセチルアセトナート二水和物、ネオジムイソプロポキシド、リン酸ネオジニウム（III） n 水和物、ネオジ

ムトリフルオロアセチルアセトナート、トリフルオロメタンスルホン酸ネオジム等が望ましい。

[0059] [永久磁石の製造方法 1]

次に、本発明に係る永久磁石 1 の第 1 の製造方法について図 5 を用いて説明する。図 5 は本発明に係る永久磁石 1 の第 1 の製造方法における製造工程を示した説明図である。

[0060] 先ず、所定分率の Nd - Fe - B (例えば Nd : 32.7 wt%、Fe (電解鉄) : 65.96 wt%、B : 1.34 wt%) からなる、インゴットを製造する。その後、インゴットをスタンプミルやクラッシャー等によって 200 μm 程度の大きさに粗粉碎する。若しくは、インゴットを溶解し、ストリップキャスト法でフレークを作製し、水素解砕法で粗粉化する。

[0061] 次いで、粗粉碎した磁石粉末を、(a) 酸素含有量が実質的に 0% の窒素ガス、Ar ガス、He ガスなど不活性ガスからなる雰囲気中、又は (b) 酸素含有量が 0.0001 ~ 0.5% の窒素ガス、Ar ガス、He ガスなど不活性ガスからなる雰囲気中で、ジェットミル 41 により微粉碎し、所定サイズ以下 (例えば 0.1 μm ~ 5.0 μm)、より好ましくは単磁区粒子径 (例えば 0.2 μm ~ 1.2 μm) の平均粒径を有する微粉末とする。尚、酸素濃度が実質的に 0% とは、酸素濃度が完全に 0% である場合に限定されず、微粉の表面にごく僅かに酸化被膜を形成する程度の量の酸素を含有しても良いことを意味する。また、単磁区粒子径の平均粒径を有する微粉末とは、単磁区粒子径の磁石粒子が主成分となっていれば良く、単磁区粒子径以外の磁石粒子が含まれていても良い。

[0062] 一方で、ジェットミル 41 で微粉碎された微粉末に添加する有機金属化合物溶液を作製する。ここで、有機金属化合物溶液には予め Nb 等を含む有機金属化合物を添加し、溶解させる。尚、溶解させる有機金属化合物としては、 $M-(OR)_x$ (式中、M は V、Mo、Zr、Ta、Ti、W 又は Nb であり、R は炭素数 2 ~ 6 のアルキル基のいずれかであり、直鎖でも分枝でも良い。x は任意の整数である。) に該当する有機金属化合物 (例えば、ニオブ

エトキシド、ニオブ n -プロポキシド、ニオブ n -ブトキシド、ニオブ n -ヘキソキシドなど)を用いることが望ましい。また、溶解させNb等を含む有機金属化合物の量は特に制限されないが、前記したように焼結後の磁石に対するNb等の含有量が0.001wt%~10wt%、好ましくは0.01wt%~5wt%となる量とするのが好ましい。

[0063] 続いて、ジェットミル41にて分級された微粉末に対して上記有機金属化合物溶液を添加する。それによって、磁石原料の微粉末と有機金属化合物溶液とが混合されたスラリー42を生成する。尚、有機金属化合物溶液の添加は、窒素ガス、Arガス、Heガスなど不活性ガスからなる雰囲気で行う。

[0064] その後、生成したスラリー42を成形前に真空乾燥などで事前に乾燥させ、乾燥した磁石粉末43を取り出す。その後、乾燥した磁石粉末43に対して、高温水素プラズマを用いたプラズマ加熱による仮焼処理を行う。具体的には、磁石粉末43を「2.45GHzの高周波マイクロ波」プラズマ加熱装置内に投入し、水素ガスと不活性ガス(例えばArガス)の混合ガスに電圧を印加することによりプラズマ励起し、発生された高温水素プラズマを磁石粉末43に照射することにより仮焼処理を行う。尚、供給するガスの流量は水素流量1L/min~10L/min、アルゴン流量1L/min~5L/minとし、プラズマ励起する際の出力電力を1kW~10kWとし、プラズマの照射時間は1秒~60秒で行う。

[0065] 上記プラズマ加熱による仮焼処理では、酸素と結びついた状態で存在するNb等の金属酸化物(例えばNbO、Nb₂O₃、NbO₂、Nb₂O₅など)を、金属Nb等へと還元することや、NbO等のより酸化数の少ない酸化物への還元(即ち酸化数の低減)を行うことができ、磁石粉末に含有する酸素を予め低減させることができる。その結果、焼結を行う前に磁石粉末に含有するNb酸化物等について還元されることにより、磁石粉末に含有する酸素を予め低減させることができる。それにより、その後の焼結工程でNdと酸素が結合しNd酸化物を形成することなく、また、 α Feの析出を防止することができる。更に、特に高温水素プラズマ加熱による仮焼では、水素ラジカル

を生成することができ、水素ラジカルを用いて金属 Nb 等への還元や酸化数低減を低温で容易に行うことが可能となる。また、高温水素プラズマを用いる場合には、低温水素プラズマを用いる場合と比較して、水素ラジカルの濃度を高くすることができる。従って、生成自由エネルギーの低い安定な金属酸化物（例えば Nb₂O₅ など）についても適切に還元することが可能となる。

[0066] 以下に、図 6 を用いてプラズマ加熱による仮焼処理の優位性についてより詳細に説明する。

一般的に生成自由エネルギーの低い安定な金属酸化物（例えば Nb₂O₅ など）をメタルまで還元する為には、（１）Ca 還元、（２）熔融塩電解、（３）レーザ還元等の強力な還元手法が必要となる。しかしながら、このような強力な還元方法を用いると、還元する対象物が非常に高温となる為、本発明のような Nd 磁石粒子に対して行くと、Nd 磁石粒子が熔融してしまう虞がある。

ここで、上述したように高温水素プラズマ加熱による仮焼では、高い濃度の水素ラジカルを生成することができる。そして、水素ラジカルによる還元では、図 6 に示すように低温ほど強い還元性を示す。従って、Nb₂O₅ などの生成自由エネルギーの低い金属酸化物も、上記（１）～（３）の還元手法と比較して、低温で還元することが可能となる。尚、低温還元が可能であることは、仮焼した後の Nd 磁石粒子が熔融していないことから判断することが可能である。

[0067] また、上記プラズマ等による仮焼処理に加えて、水素雰囲気において 200℃～900℃、より好ましくは 400℃～900℃（例えば 600℃）で数時間（例えば 5 時間）保持することによる仮焼処理（水素中仮焼処理）を更に行う構成としても良い。この水素中仮焼処理を行うタイミングは、上記プラズマ加熱による仮焼処理を行う前でも、行った後でも良い。更に、成形前の磁石粉末に対して行っても良いし、成形後の磁石粉末に対して行っても良い。この水素中仮焼処理では、有機金属化合物を熱分解させて、仮焼体中の炭素量を低減させる所謂脱カーボンが行われる。また、水素中仮焼処理は

、仮焼体中の炭素量が0.15wt%以下、より好ましくは0.1wt%以下とする条件で行うこととする。それによって、その後の焼結処理で永久磁石1全体を緻密に焼結させることが可能となり、残留磁束密度や保磁力を低下させることが無い。また、水素中仮焼処理を行った場合には、水素中仮焼処理によって活性化された仮焼体の活性度を低下させる為に、仮焼処理後に仮焼体を真空雰囲気中で200℃～600℃、より好ましくは400℃～600℃で1～3時間保持することにより脱水素処理を行っても良い。但し、水素仮焼後に外気と触れさせることがなく焼成を行う場合には、脱水素工程は不要となる。

[0068] 次に、プラズマ加熱による仮焼処理によって仮焼された粉末状の仮焼体65を成形装置50により所定形状に圧粉成形する。

[0069] 図5に示すように、成形装置50は、円筒状のモールド51と、モールド51に対して上下方向に摺動する下パンチ52と、同じくモールド51に対して上下方向に摺動する上パンチ53とを有し、これらに囲まれた空間がキャビティ54を構成する。

また、成形装置50には一対の磁界発生コイル55、56がキャビティ54の上下位置に配置されており、磁力線をキャビティ54に充填された仮焼体65に印加する。印加させる磁場は例えば10kOeとする。

[0070] そして、圧粉成形を行う際には、先ず仮焼体65をキャビティ54に充填する。その後、下パンチ52及び上パンチ53を駆動し、キャビティ54に充填された仮焼体65に対して矢印61方向に圧力を加え、成形する。また、加圧と同時にキャビティ54に充填された仮焼体65に対して、加圧方向と平行な矢印62方向に磁界発生コイル55、56によってパルス磁場を印加する。それによって、所望の方向に磁場を配向させる。尚、磁場を配向させる方向は、仮焼体65から成形される永久磁石1に求められる磁場方向を考慮して決定する必要がある。

[0071] その後、成形された仮焼体65を焼結する焼結処理を行う。尚、成形体の焼結方法としては、一般的な真空焼結以外に成形体を加圧した状態で焼結す

る加圧焼結等も用いることが可能である。例えば、真空焼結で焼結を行う場合には、所定の昇温速度で800℃～1080℃程度まで昇温し、2時間程度保持する。この間は真空焼成となるが真空度としては 10^{-4} Torr以下とすることが好ましい。その後冷却し、再び600℃～1000℃で2時間熱処理を行う。そして、焼結の結果、永久磁石1が製造される。

[0072] 一方、加圧焼結としては、例えば、ホットプレス焼結、熱間静水圧加圧（HIP）焼結、放電プラズマ（SPS）焼結等がある。但し、焼結時の磁石粒子の粒成長を抑制するとともに焼結後の磁石に生じる反りを抑える為に、一軸方向に加圧する一軸加圧焼結であって且つ通電焼結により焼結するSPS焼結を用いることが好ましい。尚、SPS焼結で焼結を行う場合には、加圧値を30MPaとし、数Pa以下の真空雰囲気中で940℃まで10℃/分で上昇させ、その後5分保持することが好ましい。その後冷却し、再び600℃～1000℃で2時間熱処理を行う。そして、焼結の結果、永久磁石1が製造される。

[0073] [永久磁石の製造方法2]

次に、本発明に係る永久磁石1の他の製造方法である第2の製造方法について図7を用いて説明する。図7は本発明に係る永久磁石1の第2の製造方法における製造工程を示した説明図である。

[0074] 尚、スラリー42を生成するまでの工程は、図5を用いて既に説明した第1の製造方法における製造工程と同様であるので説明は省略する。

[0075] 先ず、生成したスラリー42を成形前に真空乾燥などで事前に乾燥させ、乾燥した磁石粉末43を取り出す。その後、乾燥した磁石粉末を成形装置50により所定形状に圧粉成形する。尚、圧粉成形には、上記の乾燥した微粉末をキャビティに充填する乾式法と、溶媒などでスラリー状にしてからキャビティに充填する湿式法があるが、本発明では乾式法を用いる場合を例示する。また、有機金属化合物溶液は成形後の焼成段階で揮発させることも可能である。尚、成形装置50の詳細については図5を用いて既に説明した第1の製造方法における製造工程と同様であるので説明は省略する。また、湿式

法を用いる場合には、キャビティ54に磁場を印加しながらスラリーを注入し、注入途中又は注入終了後に、当初の磁場より強い磁場を印加して湿式成形しても良い。また、加圧方向に対して印加方向が垂直となるように磁界発生コイル55、56を配置しても良い。

[0076] 次に、圧粉成形により成形された成形体71に対して、高温水素プラズマを用いたプラズマ加熱による仮焼処理を行う。具体的には、成形体71をプラズマ加熱装置内に投入し、水素ガスと不活性ガス（例えばArガス）の混合ガスに電圧を印加することによりプラズマ励起し、発生された高温水素プラズマを成形体71に照射することにより仮焼処理を行う。尚、供給するガスの流量は水素流量1L/min~10L/min、アルゴン流量1L/min~5L/minとし、プラズマ励起する際の実出力電力を1kW~10kWとし、プラズマの照射時間は1秒~60秒で行う。

[0077] その後、プラズマ加熱により仮焼された成形体71を焼結する焼結処理を行う。尚、焼結処理は、上述した第1の製造方法と同様に、真空焼結や加圧焼結等により行う。焼結条件の詳細については既に説明した第1の製造方法における製造工程と同様であるので説明は省略する。そして、焼結の結果、永久磁石1が製造される。

[0078] 尚、上述した第1の製造方法では、粉末状の磁石粒子に対して仮焼処理を行うので、成形後の磁石粒子に対して仮焼処理を行う前記第2の製造方法と比較して、金属酸化物の還元を磁石粒子全体に対してより容易に行うことができる利点がある。即ち、前記第2の製造方法と比較して仮焼体中の酸素量をより確実に低減させることが可能となる。

実施例

[0079] 以下に、本発明の実施例について比較例と比較しつつ説明する。

(実施例)

実施例のネオジム磁石粉末の合金組成は、化学量論組成に基づく分率（Nd：26.7wt%、Fe（電解鉄）：72.3wt%、B：1.0wt%）よりもNdの比率を高くし、例えばwt%でNd/Fe/B=32.7/

65. 96 / 1. 34とする。また、粉碎したネオジム磁石粉末に有機金属化合物としてニオブn-プロポキシドを5wt%添加した。また、プラズマ加熱による仮焼処理は、高温水素プラズマを用い、ガスの流量を水素流量3L/min、アルゴン流量3L/minとし、プラズマ励起する際の実出力電力を3kWとし、プラズマの照射時間は60秒で行った。また、成形された仮焼体の焼結はSPS焼結により行った。尚、他の工程は上述した〔永久磁石の製造方法1〕と同様の工程とする。

[0080] (比較例)

添加する有機金属化合物をニオブn-プロポキシドとし、プラズマ加熱による仮焼処理を行わずに焼結した。他の条件は実施例と同様である。

[0081] (プラズマ加熱による仮焼処理の有無に基づく実施例と比較例との比較検討)

実施例と比較例の永久磁石についてそれぞれX線光電子分光装置(ECSA)による分析を行った。図8は、実施例と比較例の永久磁石について、200eV~215eVの結合エネルギーの範囲で検出されたスペクトルを示した図である。また、図9は、図8に示すスペクトルの波形解析の結果について示した図である。

[0082] 図8に示すように、実施例の永久磁石と比較例の永久磁石はそれぞれ異なるスペクトル形状を有する。ここで、各スペクトルについて、標準試料のスペクトルに基づきスペクトルの混合割合を算出し、Nb、NbO、Nb₂O₃、NbO₂、Nb₂O₅の割合を算出すると、図9に示す結果となる。図9に示すように、実施例の永久磁石では、Nbの割合が81%であり、Nb酸化物であるNbOの割合が19%となる。一方、比較例の永久磁石では、Nbの割合がほぼ0%であり、Nb酸化物であるNb₂O₅の割合がほぼ100%となる。

[0083] 即ち、プラズマ加熱による仮焼処理を行った実施例の永久磁石では、酸素と結びついた状態で存在するNb酸化物(NbO、Nb₂O₃、NbO₂、Nb₂O₅)の大部分を、金属Nbへと還元することができていることが分かる。また、金属Nbまで還元できなかった場合でも、NbO等のより酸化数の少な

い酸化物への還元（即ち酸化数の低減）を行うことができ、磁石粉末に含有する酸素を予め低減させることができる。その結果、実施例の永久磁石では、焼結を行う前に磁石粉末に含有するNb酸化物等について還元されることにより、磁石粉末に含有する酸素を予め低減させることができる。それにより、その後の焼結工程でNdと酸素が結合しNd酸化物を形成することがない。従って、実施例の永久磁石では、金属酸化物によって磁石特性が低下することなく、 α -Feの析出についても防止することができる。即ち、高い品質を有する永久磁石を実現することが可能となる。

一方で、比較例の永久磁石は、Nb酸化物が多く残存することから、焼結工程においてNdと酸素が結合しNd酸化物を形成することとなる。また、 α -Feが多数析出することとなる。その結果、磁気特性が低下する。

[0084] 以上説明したように、本実施形態に係る永久磁石1及び永久磁石1の製造方法では、ネオジム磁石の微粉末に対して、 $M-(OR)_x$ （式中、MはV、Mo、Zr、Ta、Ti、W又はNbである。Rは炭化水素からなる置換基であり、直鎖でも分枝でも良い。xは任意の整数である。）で示される有機金属化合物が添加された有機金属化合物溶液を加え、ネオジム磁石の粒子表面に対して均一に有機金属化合物を付着させる。その後、磁石粉末をプラズマ加熱による仮焼処理を行う。その後、成形した後に真空焼結や加圧焼結を行うことによって永久磁石1を製造する。それにより、従来に比べてNb等の添加する量を少量としたとしても、添加されたNb等を磁石の粒界に効率よく偏在させることができる。その結果、焼結時の磁石粒子の粒成長を抑制することができるとともに、焼結後における結晶粒子間での交換相互作用を分断することによって各結晶粒子の磁化反転を妨げ、磁気性能を向上させることが可能となる。また、他の有機金属化合物を添加する場合と比較して脱カーボンを容易に行うことが可能であり、焼結後の磁石内に含まれる炭素によって保磁力が低下する虞が無く、また、磁石全体を緻密に焼結することが可能となる。

更に、高融点金属であるNb等が焼結後に磁石の粒界に偏在するので、粒

界に偏在されたNb等が焼結時の磁石粒子の粒成長を抑制するとともに、焼結後は結晶粒子間での交換相互作用を分断することによって各結晶粒子の磁化反転を妨げ、磁気性能を向上させることが可能となる。また、Nb等の添加量が従来に比べて少ないので、残留磁束密度の低下を抑制することができる。

また、磁石の粒界に偏在されたNb等は、焼結後に磁石の粒子表面に1nm~200nm、好ましくは2nm~50nmの厚さの層を形成するので、焼結時の磁石粒子の粒成長を抑制するとともに、焼結後における結晶粒子間での交換相互作用を分断することによって各結晶粒子の磁化反転を妨げ、磁気性能を向上させることが可能となる。

また、磁石原料を単磁区粒子径の磁石粉末を含む磁石粉末へ粉砕することとすれば、焼結時の単磁区粒子径を有する磁石粒子の粒成長を抑制することができる。また、粒成長が抑制されることにより、焼結後の永久磁石の結晶粒を単磁区とすることが可能となる。その結果、永久磁石1の磁気性能を飛躍的に向上させることが可能となる。

また、有機金属化合物が添加された磁石粉末や成形体を焼結前にプラズマ加熱によって仮焼することにより、仮焼前に酸素と結びついた状態で存在するNb等を、金属Nb等へと還元することや、NbO等のより酸化数の少ない酸化物への還元（即ち酸化数の低減）を行うことができる。従って、有機金属化合物が添加された場合であっても、磁石粒子の含有する酸素量が増加することを防止することができる。従って、焼結後の磁石の主相内に α Feが析出することや酸化物の生成を抑え、磁石特性を大きく低下させることがない。

また、プラズマ加熱による仮焼処理では、出力電力1kW~10kW、水素流量1L/min~10L/min、アルゴン流量1L/min~5L/min、照射時間1秒~60秒で行うので、高温水素プラズマ加熱を用いて適切な条件により磁石粉末又は成形体の仮焼を行うことによって、磁石粒子の含有する酸素量をより確実に低減させることができる。更に、高温水素プ

ラズマ加熱を用いて仮焼するので、高い濃度の水素ラジカルを生成することができ、有機金属化合物を形成する金属が安定な酸化物として磁石粉末中に存在する場合であっても、水素ラジカルを用いて金属への還元や酸化数低減を低温で容易に行うことが可能となる。

また、特に第1の製造方法では、粉末状の磁石粒子に対して仮焼を行うので、成形後の磁石粒子に対して仮焼を行う場合と比較して、金属酸化物の還元を磁石粒子全体に対してより容易に行うことができる利点がある。即ち、前記第2の製造方法と比較して仮焼体中の酸素量をより確実に低減させることが可能となる。

また、特に添加する有機金属化合物としてアルキル基から構成される有機金属化合物、より好ましくは炭素数2～6のアルキル基から構成される有機金属化合物を用いれば、水素雰囲気中で磁石粉末や成形体を仮焼する際に、低温で有機金属化合物の熱分解を行うことが可能となる。それによって、有機金属化合物の熱分解を磁石粉末全体や成形体全体に対してより容易に行うことができる。その結果、焼結後の磁石の主相内に α Feが析出することを抑え、磁石全体を緻密に焼結することが可能となり、保磁力が低下することを防止できる。

[0085] 尚、本発明は前記実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の改良、変形が可能であることは勿論である。

また、磁石粉末の粉碎条件、混練条件、仮焼条件、脱水素条件、焼結条件などは上記実施例に記載した条件に限られるものではない。

[0086] また、上記実施例では磁石粉末に添加するNb等を含む有機金属化合物としてニオブn-プロポキシドを用いているが、 $M-(OR)_x$ （式中、MはV、Mo、Zr、Ta、Ti、W又はNbである。Rは炭化水素からなる置換基であり、直鎖でも分枝でも良い。xは任意の整数である。）で示される有機金属化合物であれば、他の有機金属化合物であっても良い。例えば、炭素数が7以上のアルキル基から構成される有機金属化合物や、アルキル基以外の炭化水素からなる置換基から構成される有機金属化合物を用いても良い。

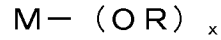
符号の説明

[0087]	1	永久磁石
	1 0	N d 結晶粒子
	1 1	高融点金属層
	1 2	高融点金属粒
	4 2	スラリー
	4 3	磁石粉末
	6 5	仮焼体
	7 1	成形体

請求の範囲

[請求項1]

磁石原料を磁石粉末に粉碎する工程と、
前記粉碎された磁石粉末に以下の構造式



(式中、MはV、Mo、Zr、Ta、Ti、W又はNbである。Rは炭化水素からなる置換基であり、直鎖でも分枝でも良い。xは任意の整数である。)

で表わされる有機金属化合物を添加することにより、前記磁石粉末の粒子表面に前記有機金属化合物を付着させる工程と、

前記有機金属化合物が粒子表面に付着された前記磁石粉末をプラズマ加熱により仮焼して仮焼体を得る工程と、

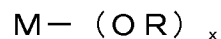
前記仮焼体を成形することにより成形体を形成する工程と、

前記成形体を焼結する工程と、

により製造されることを特徴とする永久磁石。

[請求項2]

磁石原料を磁石粉末に粉碎する工程と、
前記粉碎された磁石粉末に以下の構造式



(式中、MはV、Mo、Zr、Ta、Ti、W又はNbである。Rは炭化水素からなる置換基であり、直鎖でも分枝でも良い。xは任意の整数である。)

で表わされる有機金属化合物を添加することにより、前記磁石粉末の粒子表面に前記有機金属化合物を付着させる工程と、

前記有機金属化合物が粒子表面に付着された前記磁石粉末を成形することにより成形体を形成する工程と、

前記成形体をプラズマ加熱により仮焼して仮焼体を得る工程と、

前記仮焼体を焼結する工程と、

により製造されることを特徴とする永久磁石。

[請求項3]

前記仮焼体を得る工程では、高温水素プラズマ加熱により仮焼する

ことを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の永久磁石。

[請求項4] 前記磁石粉末を粉砕する工程では、前記磁石原料を単磁区粒子径の磁石粉末を含む磁石粉末に粉砕することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の永久磁石。

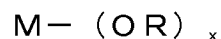
[請求項5] 前記構造式中の R は、アルキル基であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の永久磁石。

[請求項6] 前記構造式中の R は、炭素数 2～6 のアルキル基のいずれかであることを特徴とする請求項 5 に記載の永久磁石。

[請求項7] 前記有機金属化合物を形成する金属が、焼結後に前記永久磁石の粒界に偏在していることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載の永久磁石。

[請求項8] 前記有機金属化合物を形成する金属が、焼結後に前記永久磁石の結晶粒子表面に 1 nm～200 nm の厚さの層を形成することを特徴とする請求項 7 に記載の永久磁石。

[請求項9] 磁石原料を磁石粉末に粉砕する工程と、
前記粉砕された磁石粉末に以下の構造式



(式中、M は V、Mo、Zr、Ta、Ti、W 又は Nb である。R は炭化水素からなる置換基であり、直鎖でも分枝でも良い。x は任意の整数である。)

で表わされる有機金属化合物を添加することにより、前記磁石粉末の粒子表面に前記有機金属化合物を付着させる工程と、

前記有機金属化合物が粒子表面に付着された前記磁石粉末をプラズマ加熱により仮焼して仮焼体を得る工程と、

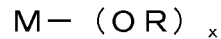
前記仮焼体を成形することにより成形体を形成する工程と、

前記成形体を焼結する工程と、

を有することを特徴とする永久磁石の製造方法。

[請求項10] 磁石原料を磁石粉末に粉砕する工程と、

前記粉砕された磁石粉末に以下の構造式



(式中、MはV、Mo、Zr、Ta、Ti、W又はNbである。Rは炭化水素からなる置換基であり、直鎖でも分枝でも良い。xは任意の整数である。)

で表わされる有機金属化合物を添加することにより、前記磁石粉末の粒子表面に前記有機金属化合物を付着させる工程と、

前記有機金属化合物が粒子表面に付着された前記磁石粉末を成形することにより成形体を形成する工程と、

前記成形体をプラズマ加熱により仮焼して仮焼体を得る工程と、

前記仮焼体を焼結する工程と、

を有することを特徴とする永久磁石の製造方法。

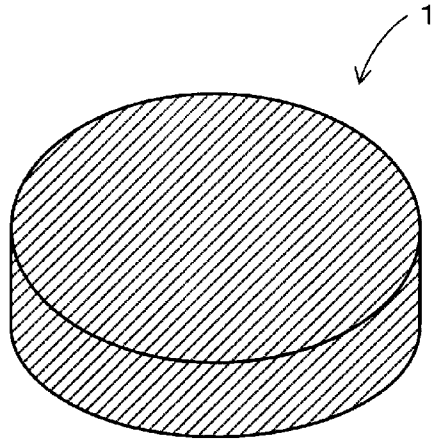
[請求項11] 前記仮焼体を得る工程では、高温水素プラズマ加熱により仮焼することを特徴とする請求項9又は請求項10に記載の永久磁石の製造方法。

[請求項12] 前記磁石粉末を粉砕する工程では、前記磁石原料を単磁区粒子径の磁石粉末を含む磁石粉末に粉砕することを特徴とする請求項9乃至請求項11のいずれかに記載の永久磁石の製造方法。

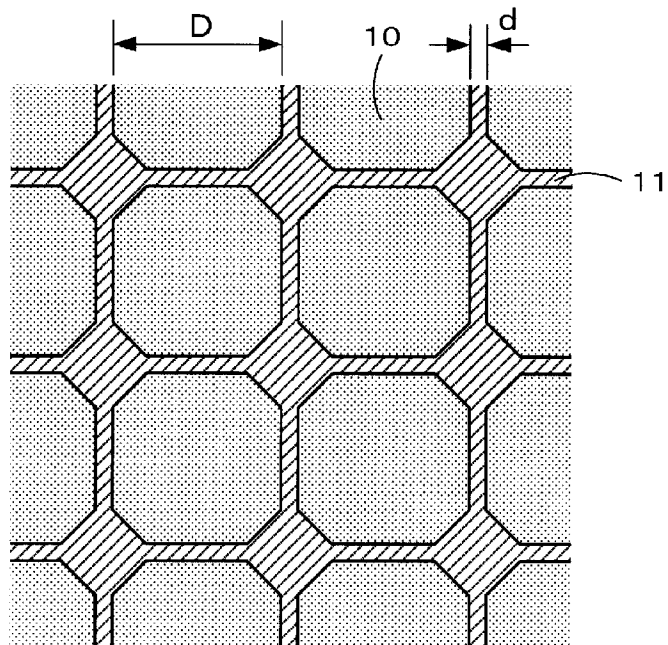
[請求項13] 前記構造式中のRは、アルキル基であることを特徴とする請求項9乃至請求項12のいずれかに記載の永久磁石の製造方法。

[請求項14] 前記構造式中のRは、炭素数2～6のアルキル基のいずれかであることを特徴とする請求項13に記載の永久磁石の製造方法。

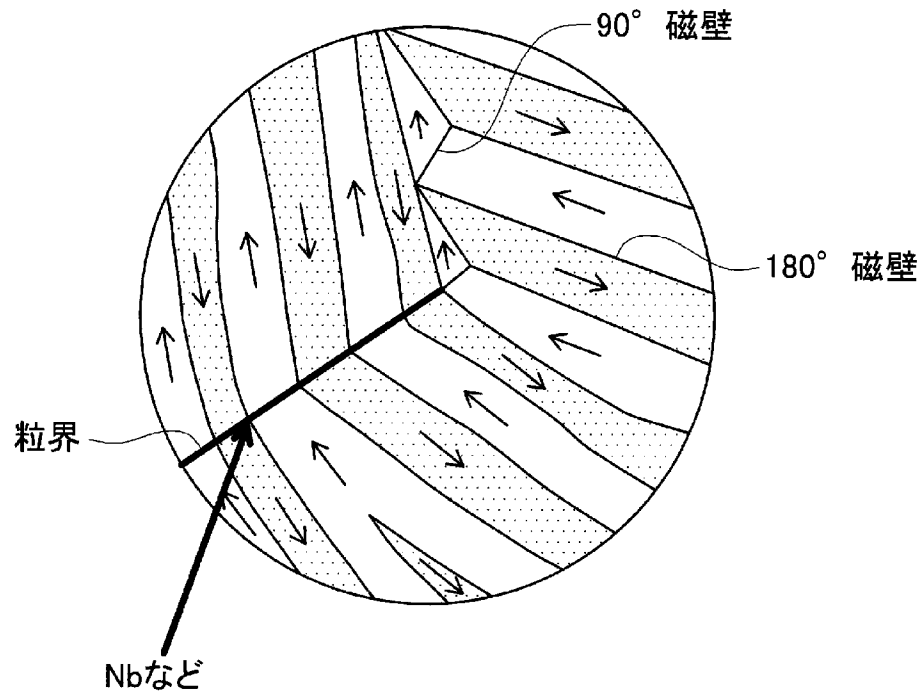
[図1]



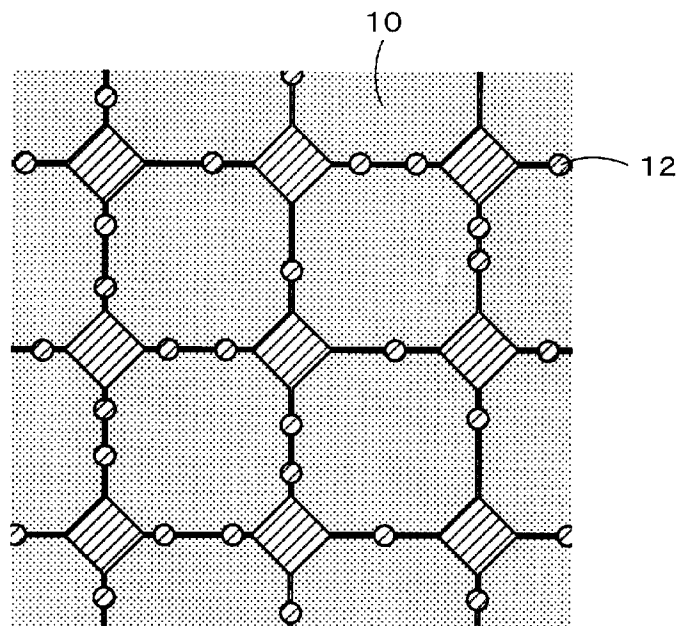
[図2]



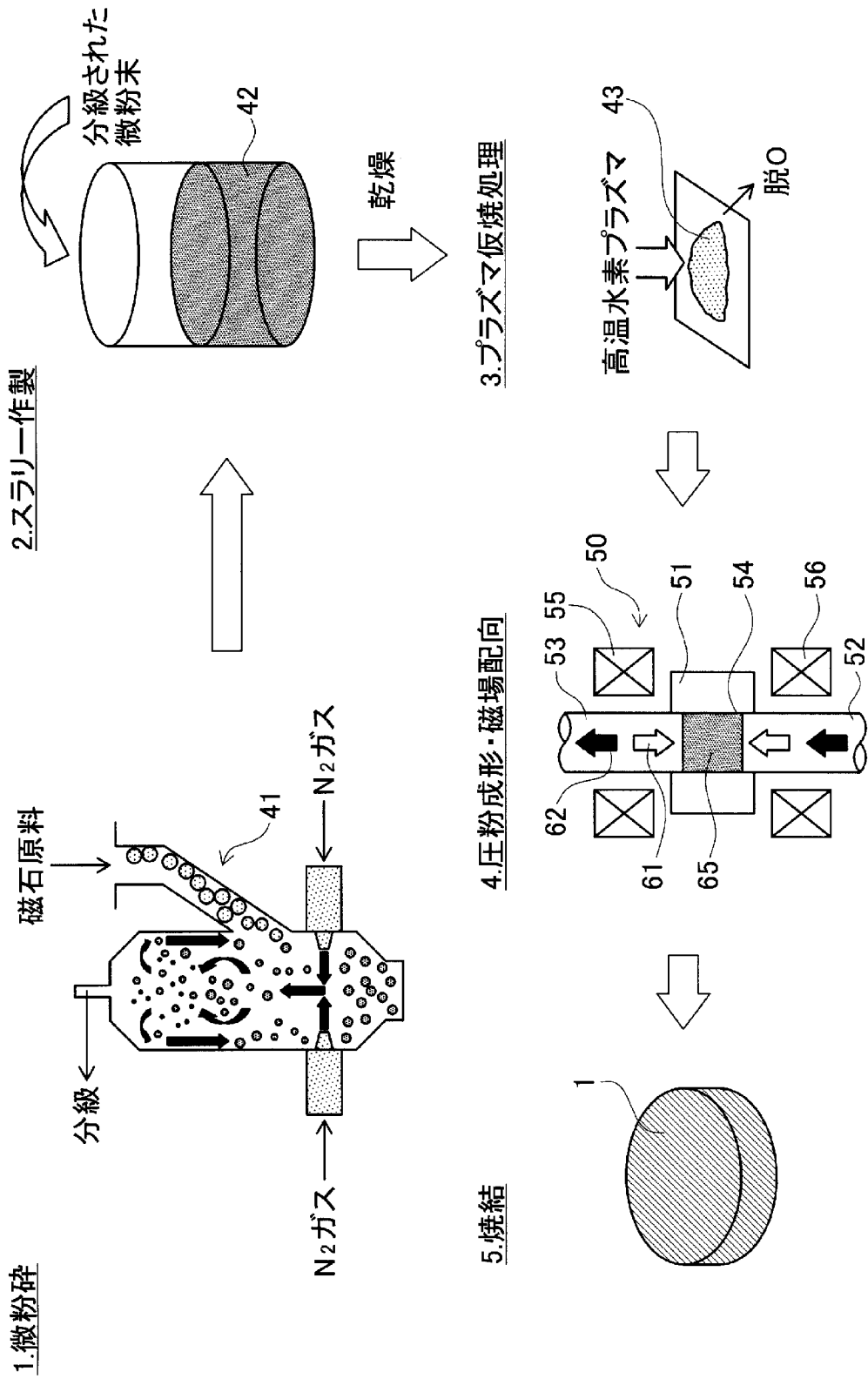
[図3]



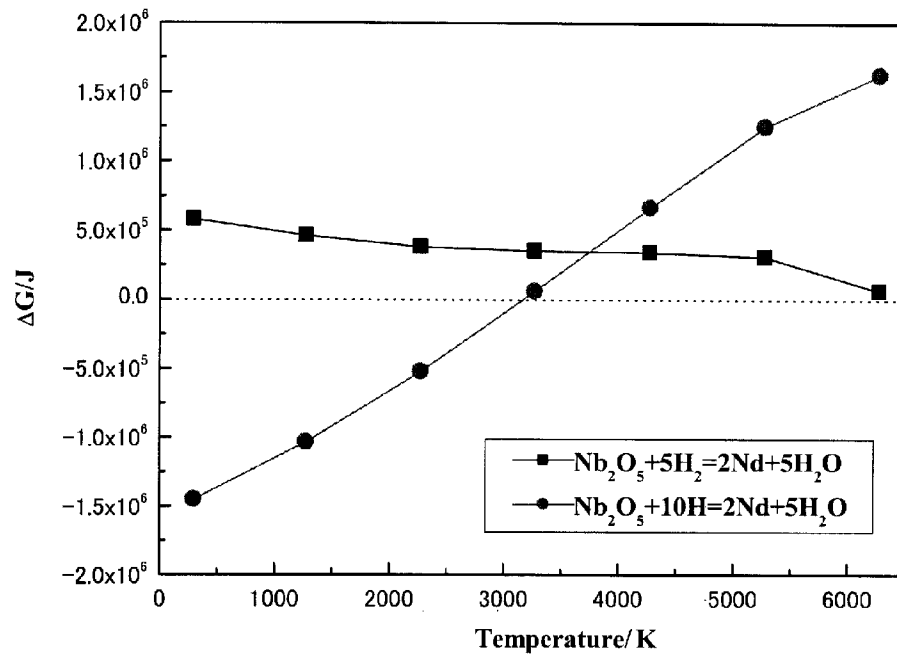
[図4]



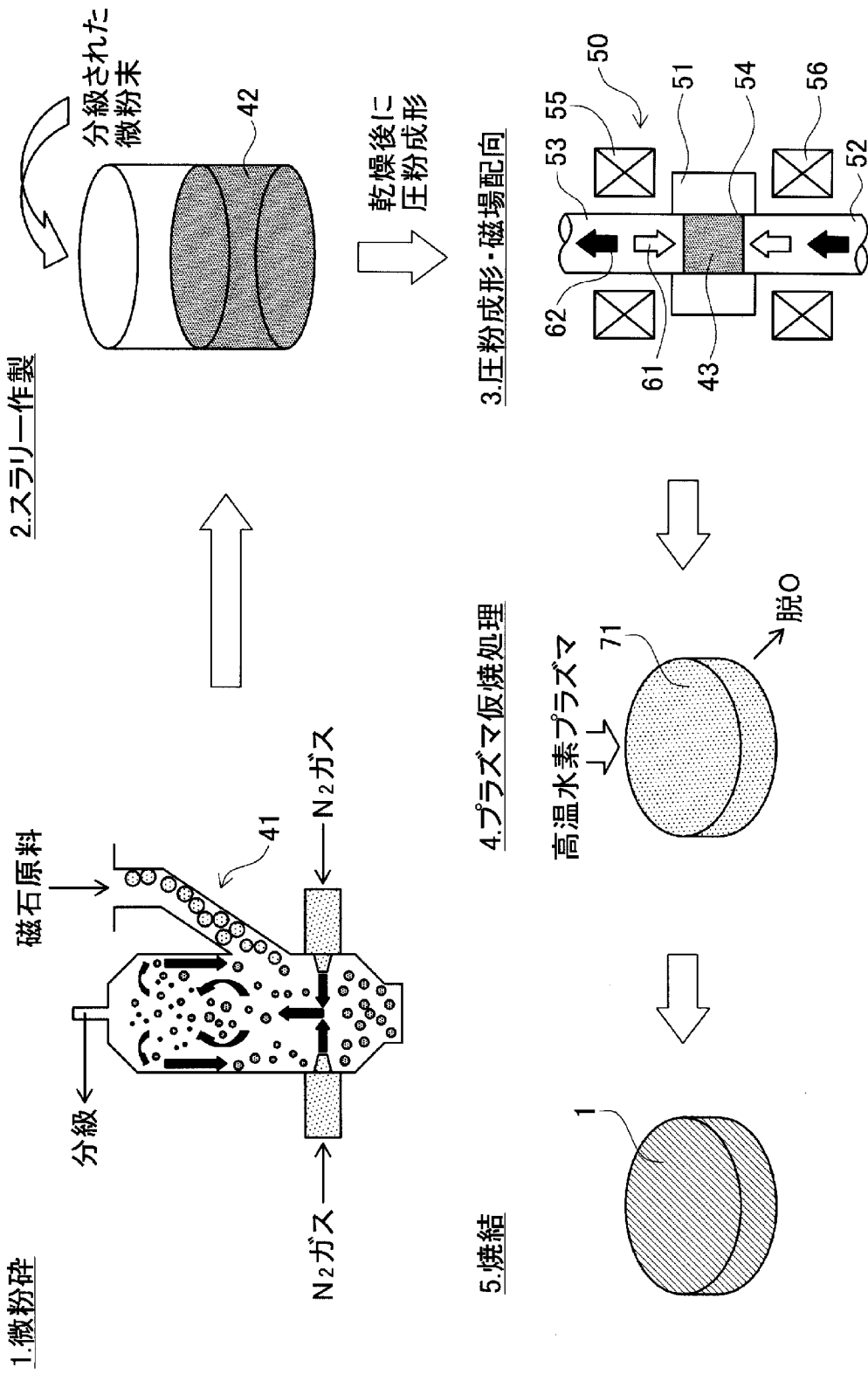
[図5]



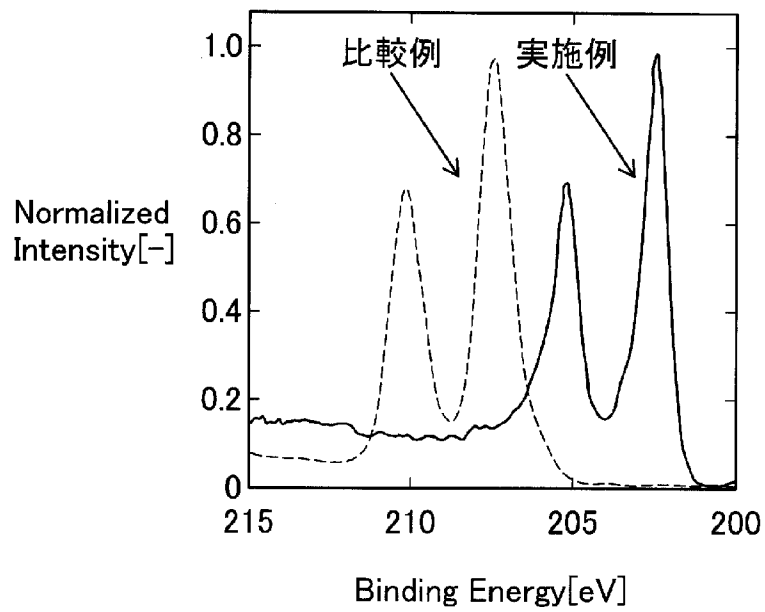
[圖6]



[図7]



[図8]



[図9]

[Nb] スペクトルの波形解析結果 [area%]				
	Nb (202eV付近)	NbO (203,206eV 付近)	Nb ₂ O ₃ or NbO ₂ (206,209eV 付近)	Nb ₂ O ₅ (207,210eV 付近)
実施例	81	19	0	0
比較例	0	0	0	100

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057576

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F41/02(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, C22C33/02(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, H01F1/053(2006.01)i, H01F1/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01F41/02, B22F1/00, B22F1/02, C22C33/02, C22C38/00, H01F1/053, H01F1/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-259956 A (Nitto Denko Corp.), 05 November 2009 (05.11.2009), claims; paragraphs [0017] to [0035]; fig. 1 to 4 & WO 2009/128459 A1	1-14
A	JP 2001-20065 A (Hitachi Metals, Ltd.), 23 January 2001 (23.01.2001), entire text; all drawings & US 2003/0019326 A1 & EP 1066899 A2	1, 3-9, 11-14
A	JP 2005-39089 A (Neomax Co., Ltd.), 10 February 2005 (10.02.2005), entire text; all drawings (Family: none)	1, 3-9, 11-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 June, 2011 (03.06.11)

Date of mailing of the international search report
14 June, 2011 (14.06.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057576

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-97697 A (Toshiba Corp.), 14 April 2005 (14.04.2005), entire text; all drawings (Family: none)	2-8, 10-14
A	JP 2005-197299 A (TDK Corp.), 21 July 2005 (21.07.2005), entire text; all drawings (Family: none)	2-8, 10-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01F41/02(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, C22C33/02(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, H01F1/053(2006.01)i, H01F1/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01F41/02, B22F1/00, B22F1/02, C22C33/02, C22C38/00, H01F1/053, H01F1/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-259956 A (日東電工株式会社) 2009. 11. 05, 【特許請求の範囲】, 段落【0017】 - 【0035】, 【図1】 - 【図4】 & WO 2009/128459 A1	1-14
A	JP 2001-20065 A (日立金属株式会社) 2001. 01. 23, 全文、全図 & US 2003/0019326 A1 & EP 1066899 A2	1, 3-9, 11-14

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.06.2011

国際調査報告の発送日

14.06.2011

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 倍司

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

5 R

4443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-39089 A (株式会社NEOMAX) 2005. 02. 10, 全文、全図 (ファミリーなし)	1, 3-9, 11-14
A	JP 2005-97697 A (株式会社東芝) 2005. 04. 14, 全文、全図 (ファミリーなし)	2-8, 10-14
A	JP 2005-197299 A (TDK株式会社) 2005. 07. 21, 全文、全図 (ファミリーなし)	2-8, 10-14