

(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 2011/125587 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) H01F 1/053 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) H01F 1/08 (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01) C22C 33/02 (2006.01)
B22F 3/00 (2006.01) C22C 38/00 (2006.01)
B22F 3/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057568

(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 2010-084474 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).

aka (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).

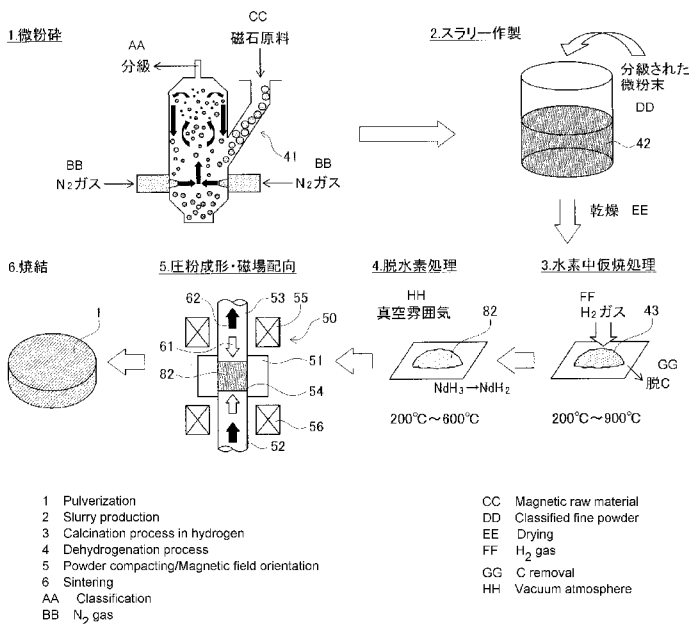
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,

[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6]



(57) Abstract: Disclosed are a permanent magnet and a manufacturing method for the permanent magnet in which the activity of a calcined body activated by calcination is reduced. An organometallic compound solution, to which an organometallic compound represented by the formula M-(OR)_x has been added, is added to a fine 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 grains undergo calcination in hydrogen by being retained in a hydrogen atmosphere for several hours at 200°C-900°C. Furthermore, the pulverulent calcined body calcined in the hydrogen undergoes hydrogenation by being retained in a vacuum atmosphere for several hours at 200°C-600°C. (In the formula, M is V, Mo, Zr, Ta, Ti, W, or Nb. R is a substituent group comprising a hydrocarbon, and can be a straight chain or a branched chain. x is an arbitrary integer.)

(57) 要約: 仮焼処理により活性化された仮焼体の活性度を低下させる永久磁石及び永久磁石の製造方法を提供する。

粉砕されたネオジウ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、ネオジウ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水素雰囲気において200°C~900°Cで数時間保持することにより水素中仮焼処理を行い、更に、水素中仮焼処理によって仮焼された粉末状の仮焼体を真空雰囲気中200°C~600°Cで数時間保持することにより脱水素処理を行う。

WO 2011/125587 A1



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

(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).

(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

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、 $\text{Sm}-\text{Co}$ 系磁石、 $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 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 $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 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 $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 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] 一方、 $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$ 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。ここで、従来よりNd系磁石中にC含有物が残留していると、焼結時において磁石に悪影響を及ぼすことが知られている。これは、Ndと炭素との反応性が非常に高いためであり、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。そこで、磁石を焼結前する前に、水素雰囲気下で仮焼処理することにより、C含有物を熱分解させて含有する炭素を焼失させる技術が考えられる。しかしながら、上述した仮焼処理によって仮焼されたNd系磁石には、活性度の高いNdH₃が生成され、酸素と結び付きやすくなる問題がある。

[0010] 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、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配置することが可能となるとともに、仮焼処理により活性化された仮焼体の活性度を低下させることにより、その後に磁石粒子が酸素と結び付くことを防止し、残留磁束密度や保磁力を低下させることが無い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

[0011] 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

粉碎する工程と、前記粉碎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水素雰囲気中で仮焼して仮焼体を得る工程と、前記仮焼体を真空雰囲気中で加熱することにより脱水素処理を行う工程と、前記脱水素処理された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。

- [0012] 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。
- [0013] また、本発明に係る永久磁石は、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。
- [0014] また、本発明に係る永久磁石は、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。
- [0015] また、本発明に係る永久磁石は、焼結後に残存する炭素量が0.15wt%以下であることを特徴とする。
- [0016] また、本発明に係る永久磁石は、前記成形体を仮焼する工程は、200℃～900℃の温度範囲で前記成形体を所定時間保持することを特徴とする。
- [0017] また、本発明に係る永久磁石は、前記脱水素処理を行う工程は、真空雰囲気において200℃～600℃の温度範囲で前記磁石粉末を所定時間保持することを特徴とする。
- [0018] 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碎する工程と、前記粉碎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

石粉末を水素雰囲気中で仮焼して仮焼体を得る工程と、前記仮焼体を減圧雰囲気中で加熱することにより脱水素処理を行う工程と、前記脱水素処理された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。

[0019] 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。

[0020] 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、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。

[0021] また、本発明に係る永久磁石の製造方法は、前記磁石粉末を仮焼する工程は、 $200^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で前記磁石粉末を所定時間保持することを特徴とする。

[0022] 更に、本発明に係る永久磁石の製造方法は、前記脱水素処理を行う工程は、真空雰囲気において $200^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で前記磁石粉末を所定時間保持することを特徴とする。

発明の効果

[0023] 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、磁石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。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、仮焼処理後に脱水素処理を行うことによって、仮焼処理により活性化された仮焼体の活性度を低下させることができる。それにより、その後に磁石粒子が酸素と結びつくことを防止し、残留磁束密度や保磁力を低下させることが無い。

[0024] 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、焼結後における磁石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。

[0025] 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、水素雰囲気中で磁石粉末を仮焼する際に、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、仮焼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。

[0026] 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、水素雰囲気中で磁石粉末を仮焼する際に、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。その結果、有機金属化合物の熱分解を磁石粉末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、仮焼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。

[0027] また、本発明に係る永久磁石によれば、焼結後に残存する炭素量が0.15wt%以下であるので、磁石の主相と粒界相との間に空隙が生じることなく、また、磁石全体を緻密に焼結した状態とすることが可能となり、残留磁束密度が低下することを防止できる。また、焼結後の磁石の主相内に α Feが多数析出することなく、磁石特性を大きく低下させることがない。

[0028] また、本発明に係る永久磁石によれば、成形体を仮焼する工程は、200℃～900℃の温度範囲で成形体を所定時間保持することにより行うので、有機金属化合物を確実に熱分解させて含有する炭素を必要量以上焼失させることができる。

[0029] また、本発明に係る永久磁石によれば、脱水素処理を行う工程は、200℃～600℃の温度範囲で磁石粉末を所定時間保持することにより行うので、水素仮焼中処理を行ったNd系磁石中に活性度の高いNdH₃が生成された場合であっても、残さずに活性度の低いNdH₂へと移行させることが可能と

なる。

[0030] 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、磁石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。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、仮焼処理後に脱水素処理を行うことによって仮焼処理により活性化された仮焼体の活性度を低下させることができる。それにより、その後に磁石粒子が酸素と結び付くことを防止し、残留磁束密度や保磁力を低下させることが無い。

[0031] 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、水素雰囲気中で磁石粉末を仮焼する際に、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、仮焼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。

[0032] 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、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、水素雰囲気中で磁石粉末を仮焼する際に、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。その結果、有機金属化合物の熱分解を磁石粉末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、仮焼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の製造方法によれば、成形体を仮焼する工程は、200℃～900℃の温度範囲で成形体を所定時間保持することにより行うので、有機金属化合物を確実に熱分解させて含有する炭素を必要量以上焼失させることができる。

[0034] 更に、本発明に係る永久磁石の製造方法によれば、脱水素処理を行う工程

は、 $200^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で磁石粉末を所定時間保持することにより行うので、水素仮焼中処理を行ったNd系磁石中に活性度の高いNdH₃が生成された場合であっても、残さずに活性度の低いNdH₂へと移行させることが可能となる。

図面の簡単な説明

- [0035] [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、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7] 図7は、水素中仮焼処理を行った場合と行わなかった場合の酸素量の変化を示した図である。
- [図8] 図8は、実施例1～4と比較例1、2の永久磁石の永久磁石中の残存炭素量を示した図である。
- [図9] 図9は、実施例1の永久磁石の焼結後のSEM写真及び粒界相の元素分析結果を示した図である。
- [図10] 図10は、実施例2の永久磁石の焼結後のSEM写真及び粒界相の元素分析結果を示した図である。
- [図11] 図11は、実施例2の永久磁石の焼結後のSEM写真及びSEM写真と同一視野でNb元素の分布状態をマッピングした図である。
- [図12] 図12は、実施例3の永久磁石の焼結後のSEM写真及び粒界相の元素分析結果を示した図である。
- [図13] 図13は、実施例3の永久磁石の焼結後のSEM写真及びSEM写真

と同一視野でNb元素の分布状態をマッピングした図である。

[図14]図14は、実施例4の永久磁石の焼結後のSEM写真及び粒界相の元素分析結果を示した図である。

[図15]図15は、実施例4の永久磁石の焼結後のSEM写真及びSEM写真と同一視野でNb元素の分布状態をマッピングした図である。

[図16]図16は、比較例1の永久磁石の焼結後のSEM写真を示した図である。

[図17]図17は、比較例2の永久磁石の焼結後のSEM写真を示した図である。

[図18]図18は、実施例5と比較例3、4の永久磁石について、仮焼温度の条件を変更して製造した複数の永久磁石中の炭素量を示した図である。

発明を実施するための形態

[0036] 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。

[0037] [永久磁石の構成]

先ず、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。

- [0038] 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。
- [0039] 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 $Nd_2Fe_{14}B$ 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。
- [0040] 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。
- [0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] 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。

[0048] また、Nd結晶粒子10の粒径Dは0.2 μ m~1.2 μ m、好ましくは0.3 μ 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が2nm程度あれば、焼結時のNd磁石粒子の粒成長を抑制でき、また、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。但し、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。

[0049] 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。

[0050] 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、NdH₂、酢酸ネオジウム水和物、ネオジウム（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ウム（III）、ネオジウム（III）ヘキサフルオロアセチルアセトナート二水和物、ネオジウムイソプロポキシド、リン酸ネオジニウム（III）n水和物、ネオジウ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ウム等が望ましい。

[0051] [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。

[0052] 先ず、所定分率のNd-Fe-B（例えばNd：32.7wt%、Fe（電解鉄）：65.96wt%、B：1.34wt%）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200μm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。

- [0053] 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 μ m~5.0 μ m)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。
- [0054] 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、溶解させるNb等を含む有機金属化合物の量は特に制限されないが、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。
- [0055] 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。
- [0056] 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。

[0057] 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に充填された磁石粉末43に印加する。印加させる磁場は例えば1MA/mとする。

[0058] そして、圧粉成形を行う際には、先ず乾燥した磁石粉末43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に充填された磁石粉末43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に充填された磁石粉末43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、磁石粉末43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。

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。

[0059] 次に、圧粉成形により成形された成形体71を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）保持することにより水素中仮焼処理を行う。仮焼中の水素の供給量は5L/minとする。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。それによつ

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。

[0060] ここで、上述した水素中仮焼処理によって仮焼された成形体 7 1 には、NdH₃が存在し、酸素と結び付きやすくなる問題があるが、第 1 の製造方法では、成形体 7 1 は水素仮焼後に外気と触れさせることなく後述の焼成に移るため、脱水素工程は不要となる。焼成中に成形体中の水素は抜けることとなる。

[0061] 続いて、水素中仮焼処理によって仮焼された成形体 7 1 を焼結する焼結処理を行う。尚、成形体 7 1 の焼結方法としては、一般的な真空焼結以外に成形体 7 1 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。

[0062] 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、超高压合成焼結、ガス加圧焼結、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 30 MPa 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。

[0063] [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 6 を用いて説明する。図 6 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。

[0064] 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。

[0065] 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43を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）保持することにより水素中仮焼処理を行う。仮焼中の水素の供給量は5 L/minとする。この水素中仮焼処理では、残存する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0.15 wt%以下、より好ましくは0.1 wt%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。

[0066] 次に、水素中仮焼処理によって仮焼された粉末状の仮焼体82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う。尚、真空度としては0.1 Torr以下とすることが好ましい。

[0067] ここで、上述した水素中仮焼処理によって仮焼された仮焼体82には、NdH₃が存在し、酸素と結び付きやすくなる問題がある。

図7は水素中仮焼処理をしたNd磁石粉末と水素中仮焼処理をしていないNd磁石粉末とを、酸素濃度7 ppm及び酸素濃度66 ppmの雰囲気それぞれにそれぞれ暴露した際に、暴露時間に対する磁石粉末内の酸素量を示した図である。図7に示すように水素中仮焼処理した磁石粉末は、高酸素濃度66 ppm雰囲気におかれると、約1000 secで磁石粉末内の酸素量が0.4%から0.8%まで上昇する。また、低酸素濃度7 ppm雰囲気におかれても、約5000 secで磁石粉末内の酸素量が0.4%から同じく0.8%まで上昇する。そして、Nd磁石粒子が酸素と結び付くと、残留磁束密度や保磁力の低下の原因となる。

そこで、上記脱水素処理では、水素中仮焼処理によって生成された仮焼体 8 2 中の NdH_3 (活性度大) を、 NdH_3 (活性度大) \rightarrow NdH_2 (活性度小) へと段階的に変化させることによって、水素仮焼中処理により活性化された仮焼体 8 2 の活性度を低下させる。それによって、水素中仮焼処理によって仮焼された仮焼体 8 2 をその後に大気中へと移動させた場合であっても、 Nd 磁石粒子が酸素と結び付くことを防止し、残留磁束密度や保磁力を低下させることが無い。

[0068] その後、脱水素処理が行われた粉末状の仮焼体 8 2 を成形装置 5 0 により所定形状に圧粉成形する。成形装置 5 0 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。

[0069] その後、成形された仮焼体 8 2 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。

[0070] 尚、上述した第 2 の製造方法では、粉末状の磁石粒子に対して水素中仮焼処理を行うので、成形後の磁石粒子に対して水素中仮焼処理を行う前記第 1 の製造方法と比較して、有機金属化合物の熱分解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 1 の製造方法と比較して仮焼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。

一方、第 1 の製造方法では、成形体 7 1 は水素仮焼後に外気と触れさせることなく焼成に移るため、脱水素工程は不要となる。従って、前記第 2 の製造方法と比較して製造工程を簡略化することが可能となる。但し、前記第 2 の製造方法においても、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。

実施例

[0071] 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 1)

実施例 1 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 : 26.7 wt%、Fe (電解鉄) : 72.3 wt%、B : 1.0 wt%) 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エトキシドを 5 wt% 添加した。また、仮焼処理は、成形前の磁石粉末を水素雰囲気において 600°C で 5 時間保持することにより行った。そして、仮焼中の水素の供給量は 5 L/min とする。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 2] と同様の工程とする。

[0072] (実施例 2)

添加する有機金属化合物をニオブ n-プロポキシドとした。他の条件は実施例 1 と同様である。

[0073] (実施例 3)

添加する有機金属化合物をニオブ n-ブトキシドとした。他の条件は実施例 1 と同様である。

[0074] (実施例 4)

添加する有機金属化合物をニオブ n-ヘキソキシドとした。他の条件は実施例 1 と同様である。

[0075] (実施例 5)

成形された仮焼体の焼結を SPS 焼結の代わりに真空焼結により行った。他の条件は実施例 1 と同様である。

[0076] (比較例 1)

添加する有機金属化合物をニオブエトキシドとし、水素中仮焼処理を行わずに焼結した。他の条件は実施例 1 と同様である。

[0077] (比較例 2)

添加する有機金属化合物をジルコニウムヘキサフルオロアセチルアセトナートとした。他の条件は実施例 1 と同様である。

[0078] (比較例 3)

仮焼処理を水素雰囲気ではなく H₂ 雰囲気で行った。また、成形された仮焼体の焼結を SPS 焼結の代わりに真空焼結により行った。他の条件は実施例 1 と同様である。

[0079] (比較例 4)

仮焼処理を水素雰囲気ではなく真空雰囲気で行った。また、成形された仮焼体の焼結を SPS 焼結の代わりに真空焼結により行った。他の条件は実施例 1 と同様である。

[0080] (実施例と比較例の残炭素量の比較検討)

図 8 は実施例 1～4 と比較例 1、2 の永久磁石の永久磁石中の残存炭素量 [wt %] をそれぞれ示した図である。

図 8 に示すように、実施例 1～4 は比較例 1、2 と比較して磁石粒子中に残存する炭素量を大きく低減させることができることが分かる。特に、実施例 1～4 では、磁石粒子中に残存する炭素量を 0.15 wt % 以下にでき、更に、実施例 2～4 では、磁石粒子中に残存する炭素量を 0.1 wt % 以下とすることができる。

[0081] また、実施例 1 と比較例 1 とを比較すると、同一の有機金属化合物を添加しているにもかかわらず、水素中仮焼処理を行った場合は、水素中仮焼処理を行わない場合と比較して、磁石粒子中の炭素量を大きく低減させることができることが分かる。即ち、水素中仮焼処理によって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を行うことが可能となることが分かる。その結果として、磁石全体の緻密焼結や保磁力の低下を防止することが可能となる。

[0082] また、実施例 1～4 と比較例 2 とを比較すると、 $M-(OR)_x$ (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を添加した場合には、その他の有機金属化合物を添加した場合と比較して、磁石粒子中の炭素量を大きく低減させることができるこ

とが分かる。即ち、添加する有機金属化合物を、 $M-(OR)_x$ （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とすることにより、水素中仮焼処理において脱カーボンを容易に行うことが可能となることが分かる。その結果として、磁石全体の緻密焼結や保磁力の低下を防止す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粒子全体に対してより容易に行うことができる。

[0083]（実施例の永久磁石におけるXMAによる表面分析結果検討）

実施例1～4の永久磁石についてXMAによる表面分析を行った。図9は実施例1の永久磁石の焼結後のSEM写真及び粒界相の元素分析結果を示した図である。図10は実施例2の永久磁石の焼結後のSEM写真及び粒界相の元素分析結果を示した図である。図11は実施例2の永久磁石の焼結後のSEM写真及びSEM写真と同一視野でNb元素の分布状態をマッピングした図である。図12は実施例3の永久磁石の焼結後のSEM写真及び粒界相の元素分析結果を示した図である。図13は実施例3の永久磁石の焼結後のSEM写真及びSEM写真と同一視野でNb元素の分布状態をマッピングした図である。図14は実施例4の永久磁石の焼結後のSEM写真及び粒界相の元素分析結果を示した図である。図15は実施例4の永久磁石の焼結後のSEM写真及びSEM写真と同一視野でNb元素の分布状態をマッピングした図である。

図9、図10、図12、図14に示すように実施例1～4の各永久磁石では、粒界相からNbが検出されている。即ち、実施例1～4の永久磁石では、粒界相において、Ndの一部をNbで置換したNbFe系金属間化合物の相が主相粒子の表面に生成されていることが分かる。

[0084] また、図11のマッピング図は、白い部分がNb元素の分布を示している。図11のSEM写真とマッピング図を参照すると、マッピング図の白い部分（即ち、Nb元素）は主相の周囲辺りに偏在化して分布している。即ち、実施例2の永久磁石は、粒界相から主相へとNbが拡散しておらず、磁石の粒界にNbが偏在化していることが分かる。一方、図13のマッピング図は、白い部分がNb元素の分布を示している。図13のSEM写真とマッピング図を参照すると、マッピング図の白い部分（即ち、Nb元素）は主相の周囲辺りに偏在化して分布している。即ち、実施例3の永久磁石は、粒界相から主相へとNbが拡散しておらず、磁石の粒界にNbが偏在化していることが分かる。更に、図15のマッピング図は、白い部分がNb元素の分布を示している。図15のSEM写真とマッピング図を参照すると、マッピング図の白い部分（即ち、Nb元素）は主相の周囲辺りに偏在化して分布している。即ち、実施例4の永久磁石は、粒界相から主相へとNbが拡散しておらず、磁石の粒界にNbが偏在化していることが分かる。

以上の結果から、実施例1～4では、粒界相から主相へとNbが拡散しておらず、また、磁石の粒界にNbを偏在させることができていることが分かる。そして、焼結の際にNbが主相に固溶しないので、固相焼結により粒成長を抑制することが可能となる。

[0085] （実施例と比較例のSEM写真の比較検討）

図16は比較例1の永久磁石の焼結後のSEM写真を示した図である。図17は比較例2の永久磁石の焼結後のSEM写真を示した図である。

また、実施例1～4と比較例1、2の各SEM写真を比較すると、残留炭素量が一定量以下（例えば0.2wt%以下）である実施例1～4や比較例1では、基本的にネオジム磁石の主相（ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ）91と白い斑点状に見える粒界相92から焼結後の永久磁石が形成されている。また、少量ではあるが αFe 相についても形成されている。それに対して、実施例1～4や比較例1に比べて残留炭素量が多い比較例2は、主相91や粒界相92に加えて黒色帯状に見える αFe 相93が多数形成されている。ここで、 αFe は

焼結時において残留しているカーバイドによって生じるものである。即ち、NdとCとの反応性が非常に高いため、比較例2のように焼結工程において高温まで有機金属化合物中の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内に α Feが析出し、磁石特性を大きく低下させることとなる。

[0086] 一方、実施例1～4では、上述したように適切な有機金属化合物を用い、且つ水素中仮焼処理を行うことによって、有機金属化合物を熱分解させ、含有する炭素を予め焼失（炭素量を低減）させることができる。特に、仮焼する際の温度を200℃～900℃、より好ましくは400℃～900℃とすることによって、含有する炭素を必要量以上焼失させることができ、焼結後に磁石内に残存する炭素量を0.15wt%以下、より好ましくは0.1wt%以下とすることが可能となる。そして、磁石内に残存する炭素量が0.15wt%以下である実施例1～4では、焼結工程でカーバイドがほとんど形成されることがなく、比較例2のように α Fe相93が多数形成される虞がない。その結果、図9～図15に示すように、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る。また、焼結後の磁石の主相内に α Feが多数析出することなく、磁石特性を大きく低下させることがない。更に、保磁力向上に寄与するNb等のみを選択的に主相粒界に偏在させることも可能となる。尚、本発明はこのように低温分解で残炭を抑制するという観点から、添加する有機金属化合物としては低分子量のもの（例えば、炭素数2～6のアルキル基から構成されるもの）が好ましく用いられる。

[0087] （水素中仮焼処理の条件に基づく実施例と比較例との比較検討）

図18は実施例5と比較例3、4の永久磁石について、仮焼温度の条件を変更して製造した複数の永久磁石中の炭素量〔wt%〕を示した図である。尚、図18では仮焼中の水素及びヘリウムの供給量を1L/minとし、3時間保持した結果を示す。

図18に示すように、He雰囲気や真空雰囲気で仮焼した場合と比較して、水素雰囲気で仮焼した場合には磁石粒子中の炭素量をより大きく低減させ

ることができることが分かる。また、図18からは、磁石粉末を水素雰囲気
で仮焼する際の仮焼温度を高温にすれば炭素量がより大きく低減し、特に4
00℃～900℃とすることによって炭素量を0.15wt%以下とすること
が可能であることが分かる。

[0088] 尚、上記実施例1～5及び比較例1～4は、[永久磁石の製造方法2]の
工程で製造された永久磁石を用いたが、[永久磁石の製造方法1]の工程で
製造された永久磁石を用いた場合でも同様の結果を得られる。

[0089] 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、粉碎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、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、圧粉成
形した成形体を水素雰囲気において200℃～900℃で数時間保持するこ
とにより水素中仮焼処理を行う。その後、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、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、有機金属化合物が添加された磁石を、焼結前に水素雰囲気中で仮焼することにより、有機金属化合物を熱分解させて磁石粒子中に含有する炭素を予め焼失（炭素量を低減）させることができ、焼結工程でカーバイドがほとんど形成されることがない。その結果、焼結後の磁石の主相と粒界相との間に空隙を生じさせることなく、また、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。また、焼結後の磁石の主相内に α Feが多数析出することなく、磁石特性を大きく低下させることがない。

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。

更に、磁石粉末や成形体を仮焼する工程は、特に200℃～900℃、より好ましくは400℃～900℃の温度範囲で成形体を所定時間保持することにより行うので、磁石粒子中に含有する炭素を必要量以上焼失させることができる。

その結果、焼結後に磁石に残存する炭素量が0.15wt%以下、より好ましくは0.1wt%以下となるので、磁石の主相と粒界相との間に空隙が生じることなく、また、磁石全体を緻密に焼結した状態とすることが可能となり、残留磁束密度が低下することを防止できる。また、焼結後の磁石の主相内に α Feが多数析出することなく、磁石特性を大きく低下させることがない。

また、特に第2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、有機金属化合物の熱分解を磁石粒子全体に対してより容易に行うことができる。即ち、仮焼

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。また、仮焼処理後に脱水素処理を行うことによって、仮焼処理により活性化された仮焼体の活性度を低下させることができる。それにより、その後に磁石粒子が酸素と結び付くことを防止し、残留磁束密度や保磁力を低下させることが無い。

また、脱水素処理を行う工程は、 200°C ～ 600°C の温度範囲で磁石粉末を所定時間保持することにより行うので、水素仮焼中処理を行ったNd系磁石中に活性度の高いNdH₃が生成された場合であっても、残さずに活性度の低いNdH₂へと移行させることが可能となる。

[0090] 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。

[0091] また、上記実施例1～5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

[0092]	1	永久磁石
	10	Nd結晶粒子
	11	高融点金属層
	12	高融点金属粒
	91	主相
	92	粒界相

93

α Fe 相

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
- $$M-(OR)_x$$
- (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水素雰囲気中で仮焼して仮焼体を得る工程と、
前記仮焼体を真空雰囲気中で加熱することにより脱水素処理を行う工程と、
前記脱水素処理された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] 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に記載の永久磁石。
- [請求項3] 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又は請求項2に記載の永久磁石。
- [請求項4] 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3に記載の永久磁石。
- [請求項5] 焼結後に残存する炭素量が0.15wt%以下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] 前記磁石粉末を仮焼する工程は、200℃～900℃の温度範囲で前記磁石粉末を所定時間保持することを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の永久磁石。

[請求項7] 前記脱水素処理を行う工程は、真空雰囲気において200℃～600℃の温度範囲で前記磁石粉末を所定時間保持す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] 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水素雰囲気で仮焼して仮焼体を得る工程と、

前記仮焼体を減圧雰囲気で加熱することにより脱水素処理を行う工程と、

前記脱水素処理された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9] 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8に記載の永久磁石の製造方法。

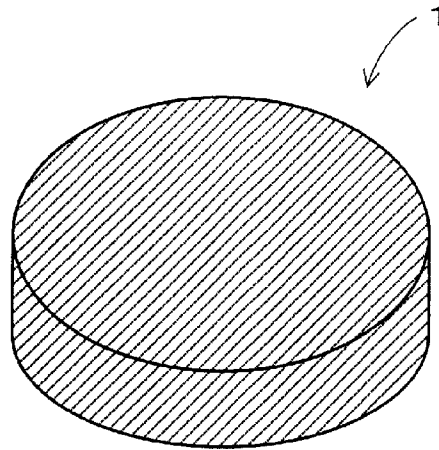
[請求項10] 前記構造式中のRは、炭素数2～6のアルキル基のいずれかであることを特徴とする請求項9に記載の永久磁石の製造方法。

[請求項11] 前記磁石粉末を仮焼する工程は、200℃～900℃の温度範囲で前記磁石粉末を所定時間保持することを特徴とする請求項8乃至請求項10のいずれかに記載の永久磁石の製造方法。

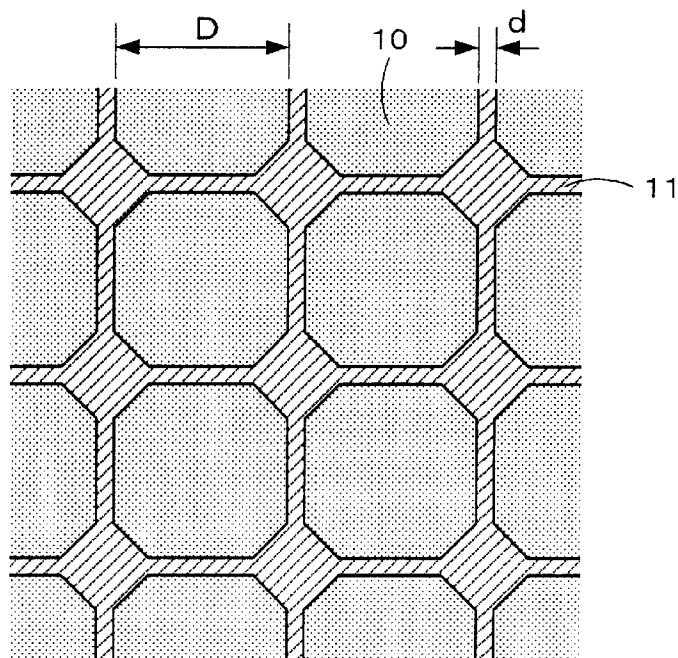
[請求項12] 前記脱水素処理を行う工程は、真空雰囲気において200℃～600℃の温度範囲で前記磁石粉末を所定時間保持することを特徴とする

請求項 8 乃至請求項 1 1 のいずれかに記載の永久磁石の製造方法。

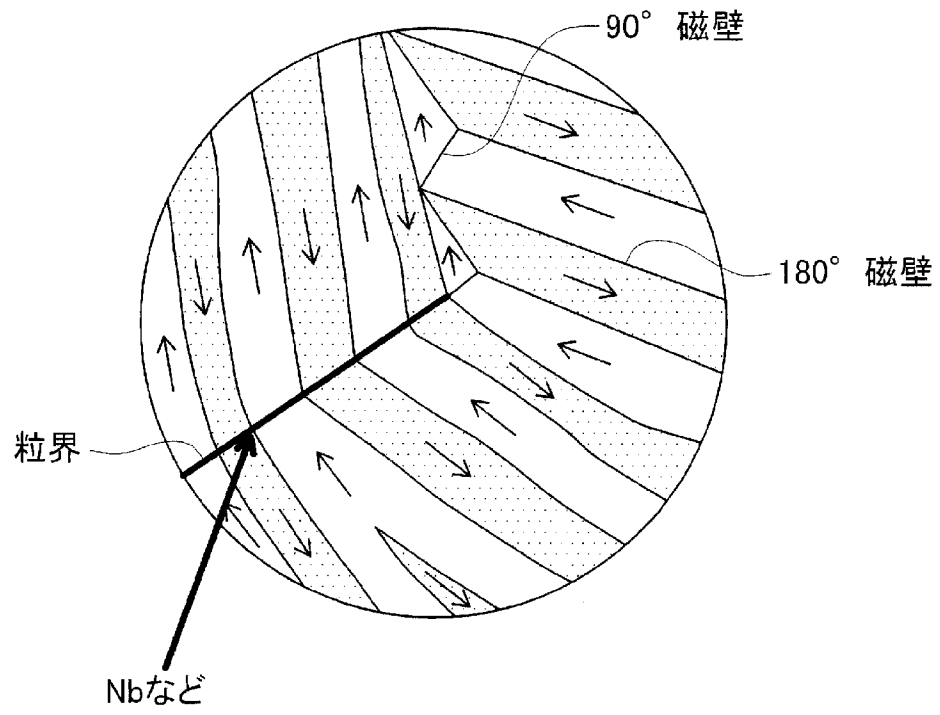
[图1]



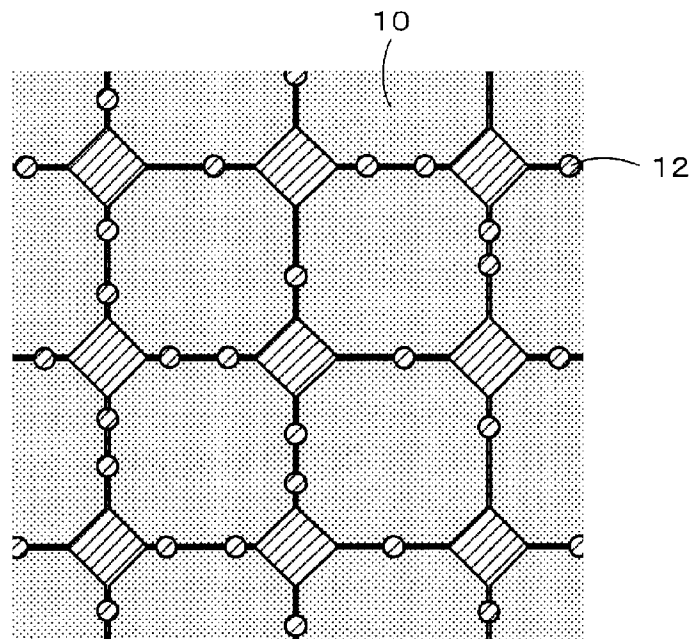
[图2]



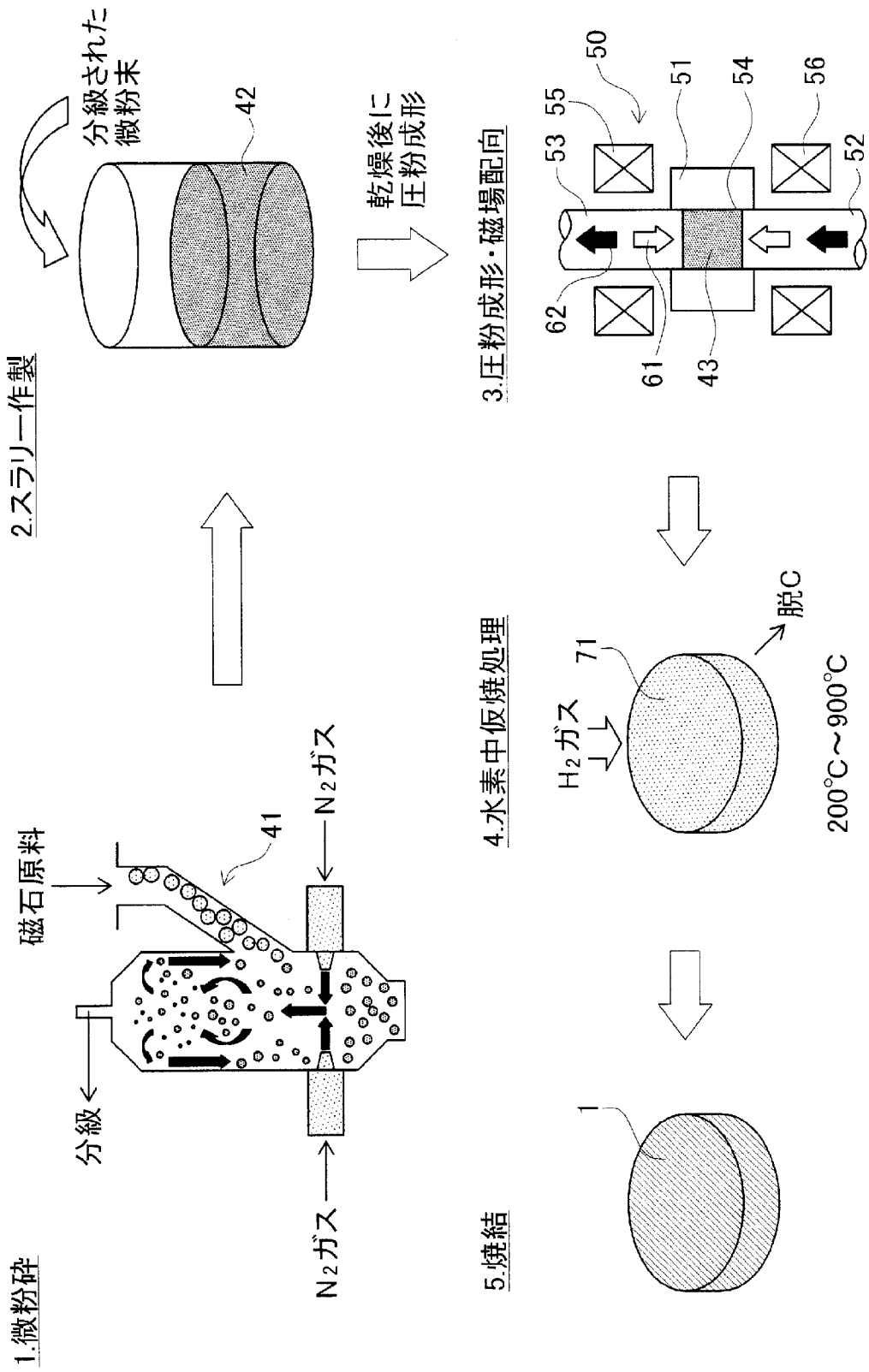
[図3]



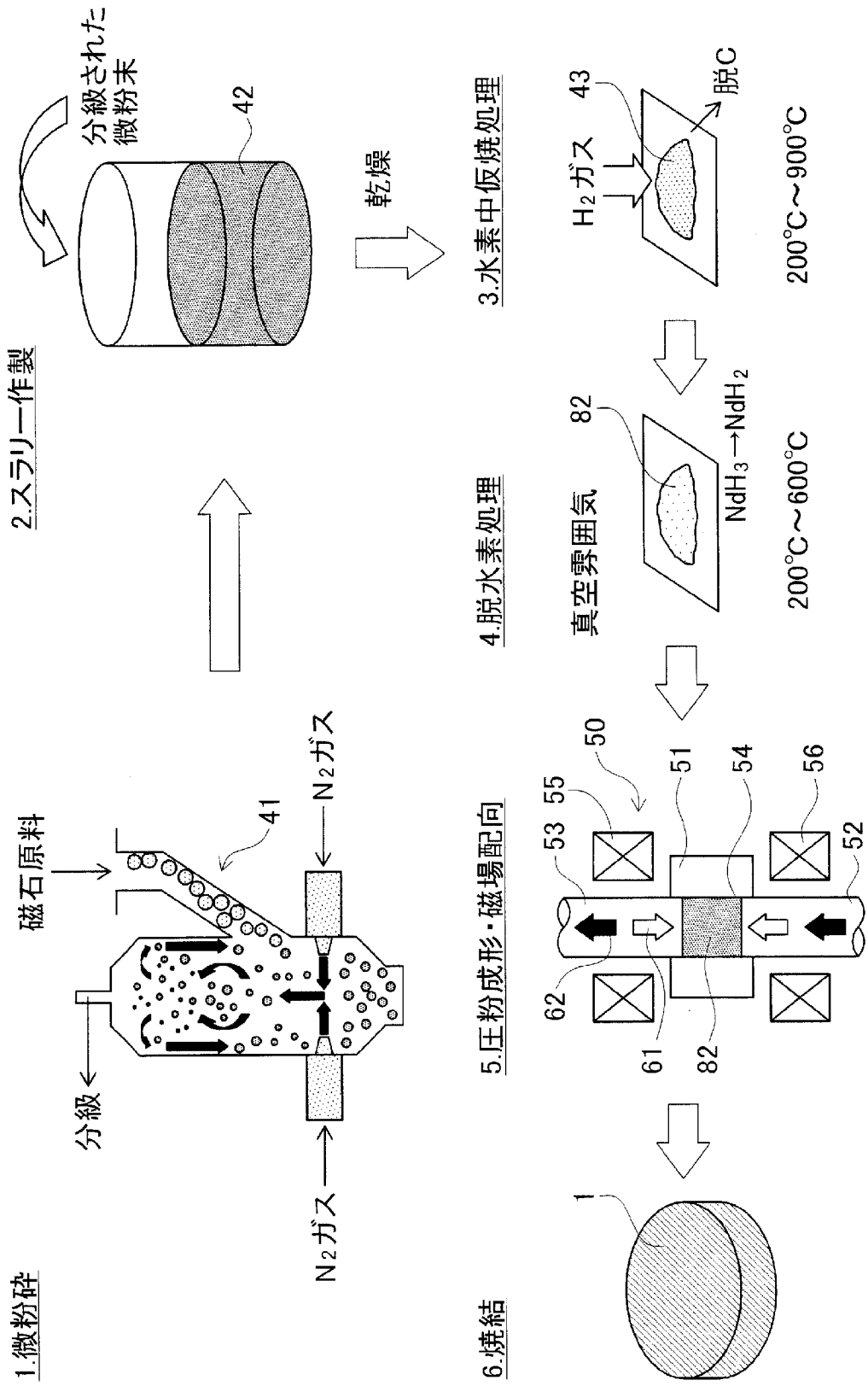
[図4]



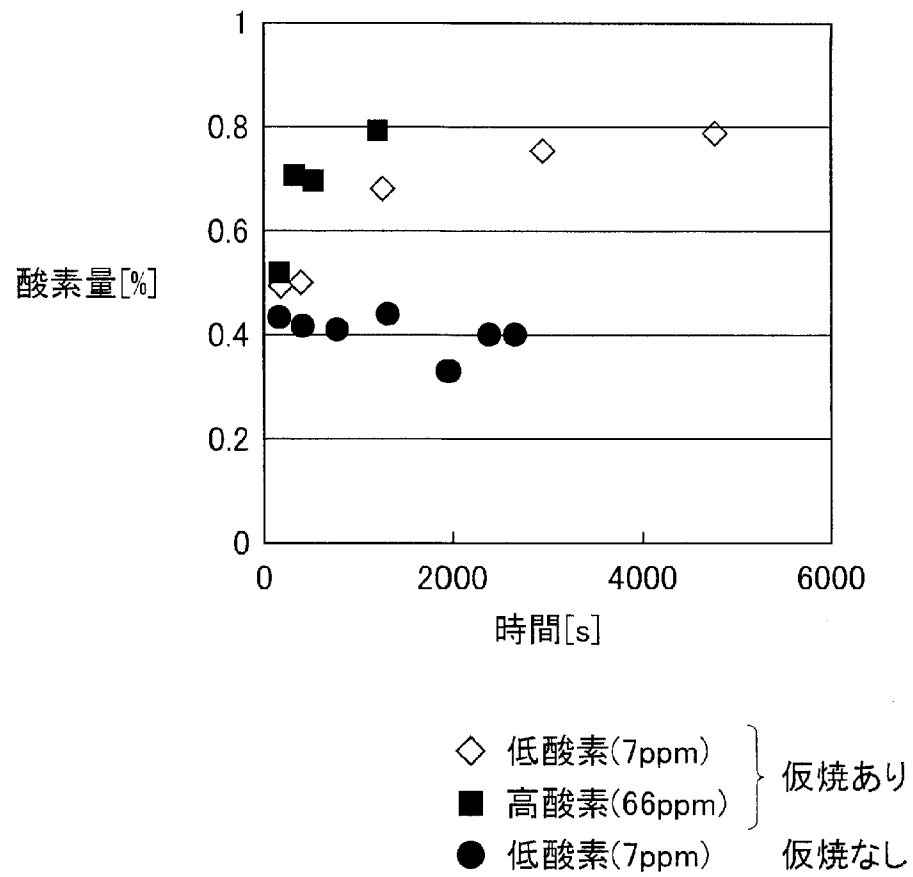
[図5]



[図6]



[図7]



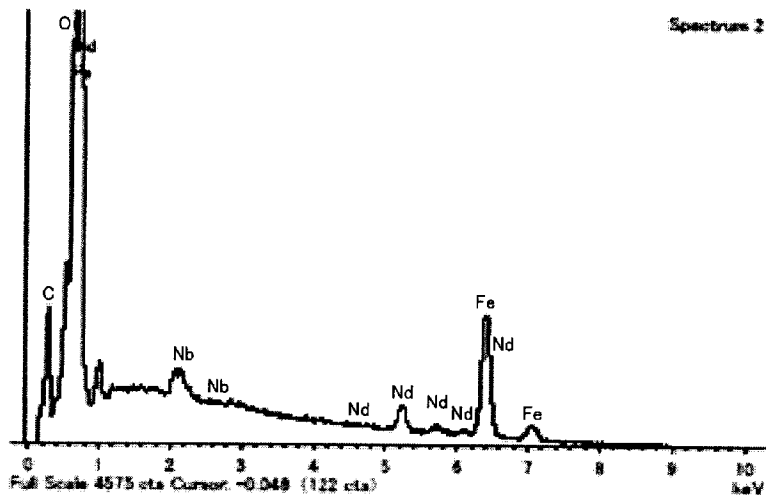
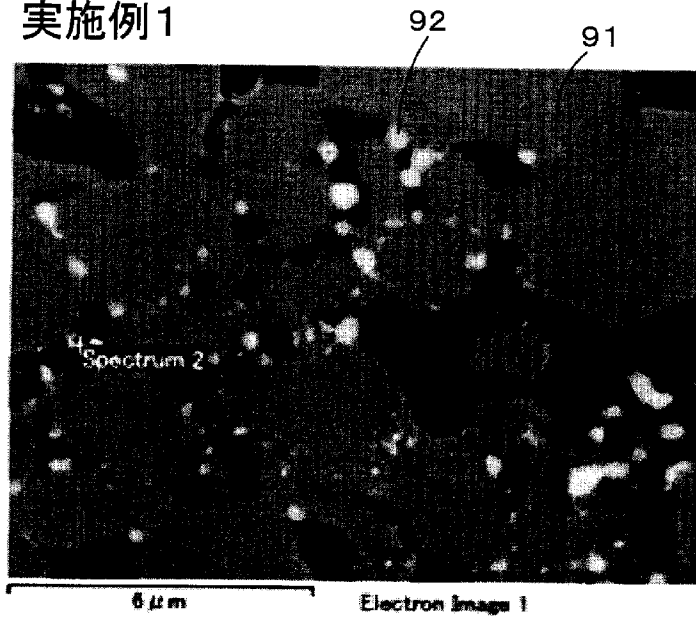
[図8]

	M	OR	仮焼	炭素量(wt%)
実施例1	Nb	エトキシド	有	0.12
実施例2	Nb	n-プロポキシド	有	0.07
実施例3	Nb	n-ブトキシド	有	0.08
実施例4	Nb	n-ヘキソキシド	有	0.08
比較例1	Nb	エトキシド	無	0.19
比較例2	Zr	ヘキサフルオロ アセチルアセトナート	有	0.24

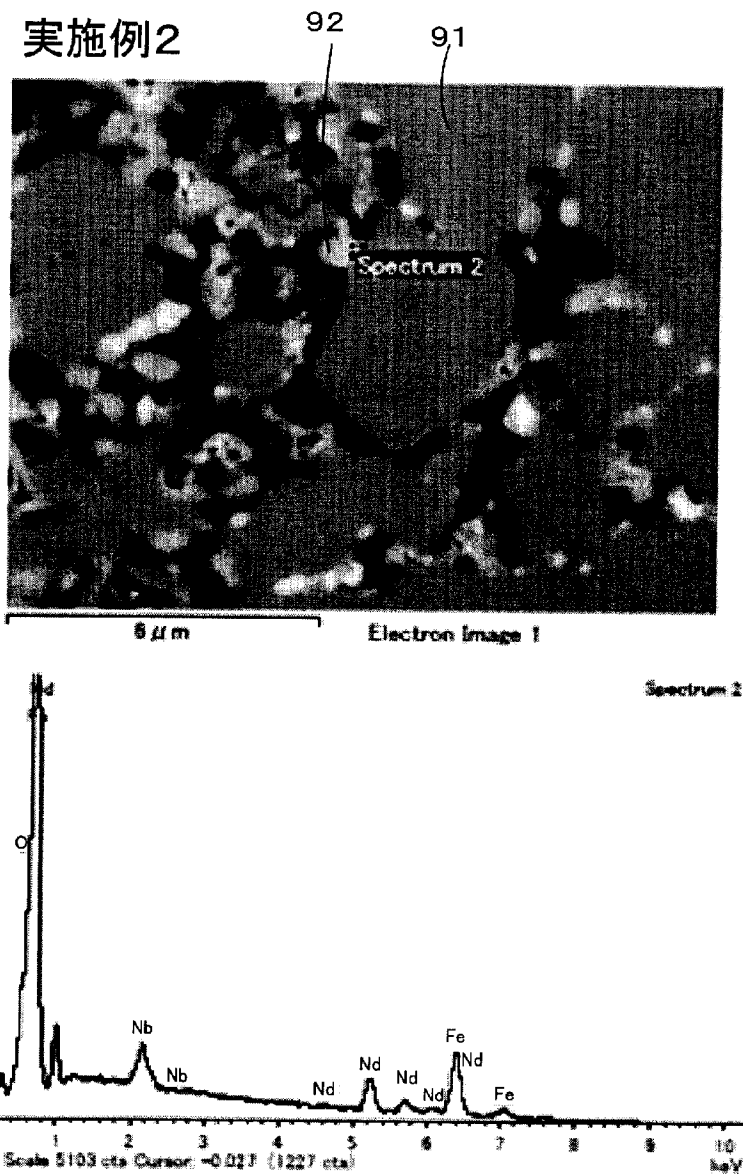
添加物 M-(OR)_x

[图9]

实施例 1

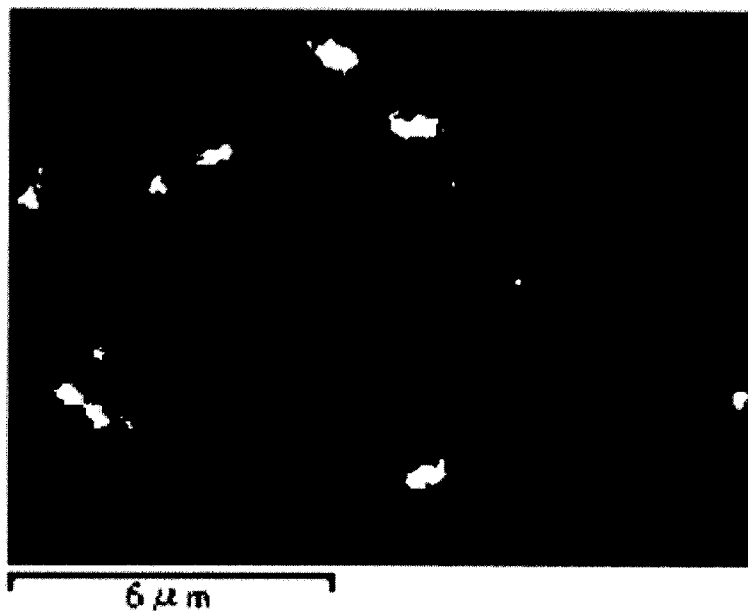
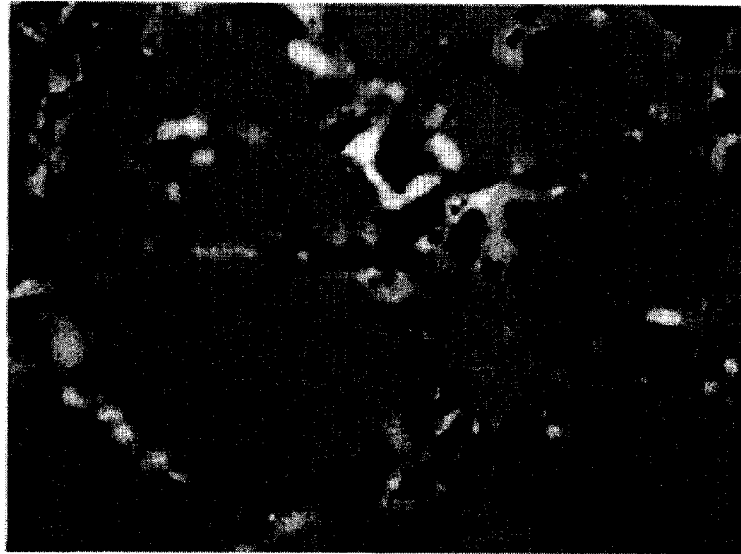


[図10]



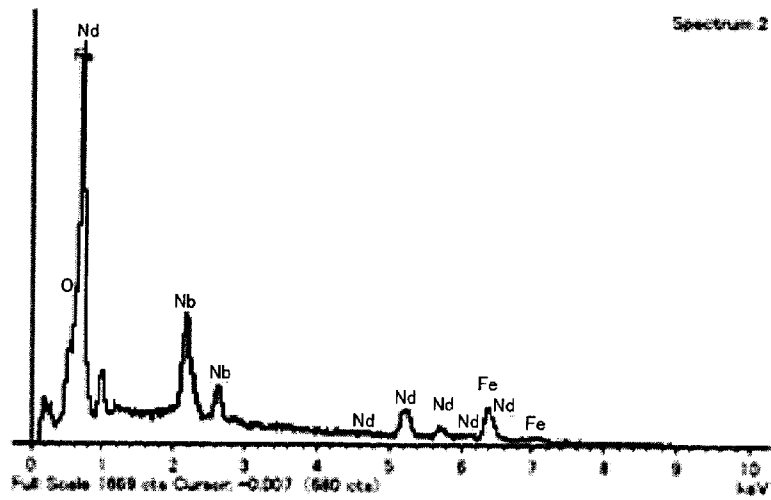
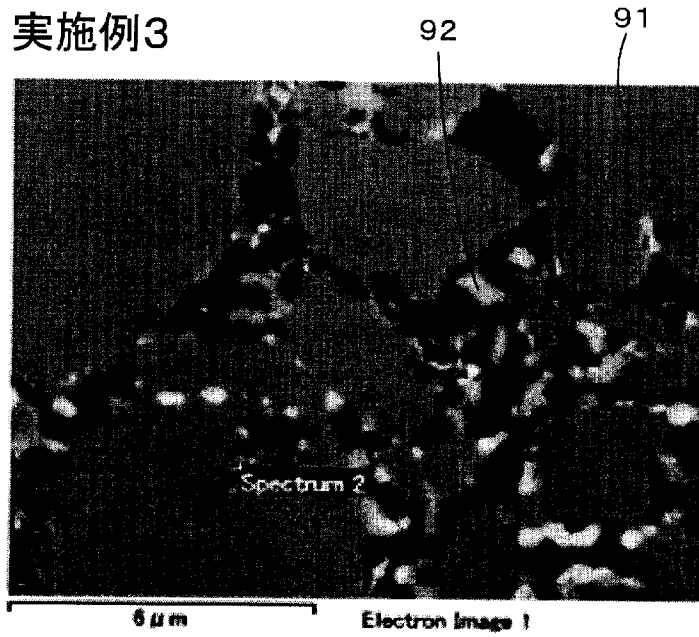
[図11]

実施例2



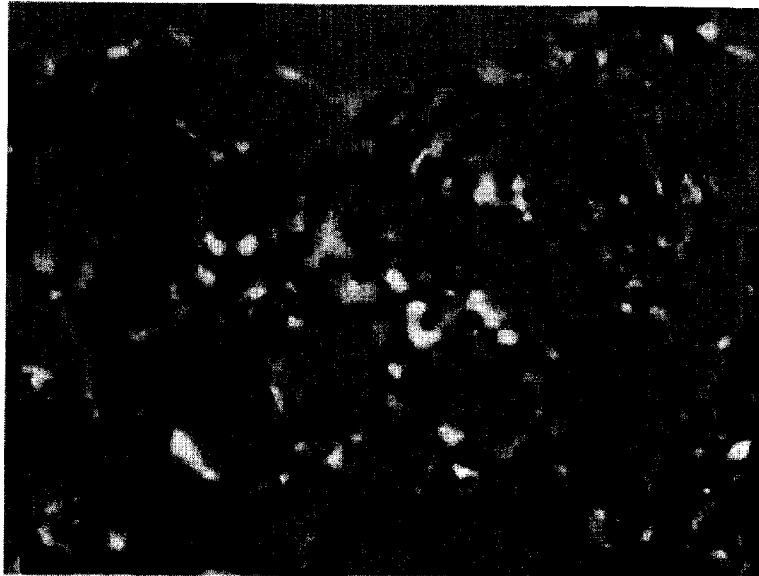
[图12]

实施例3



[図13]

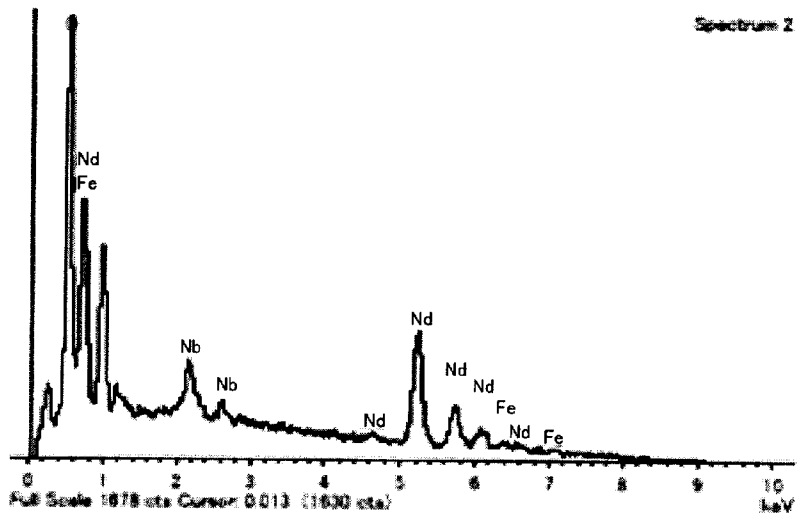
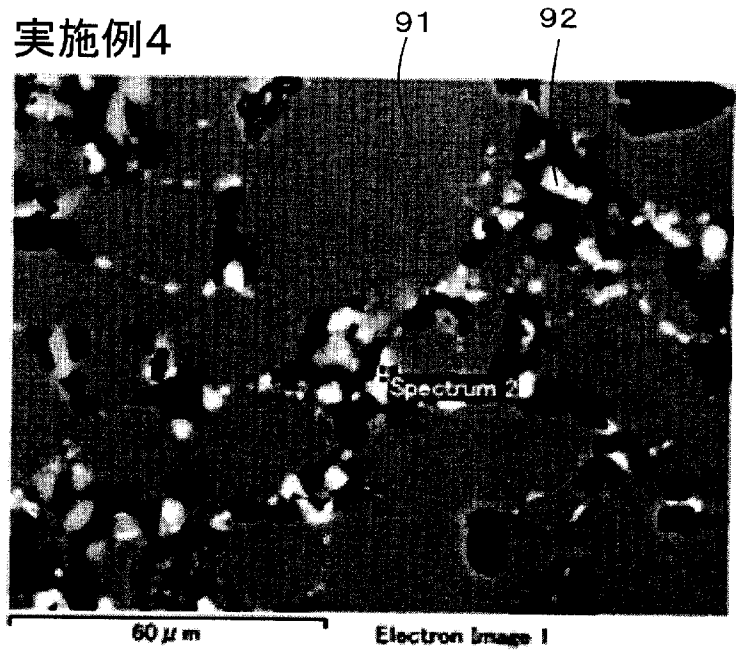
実施例3



6 μ m

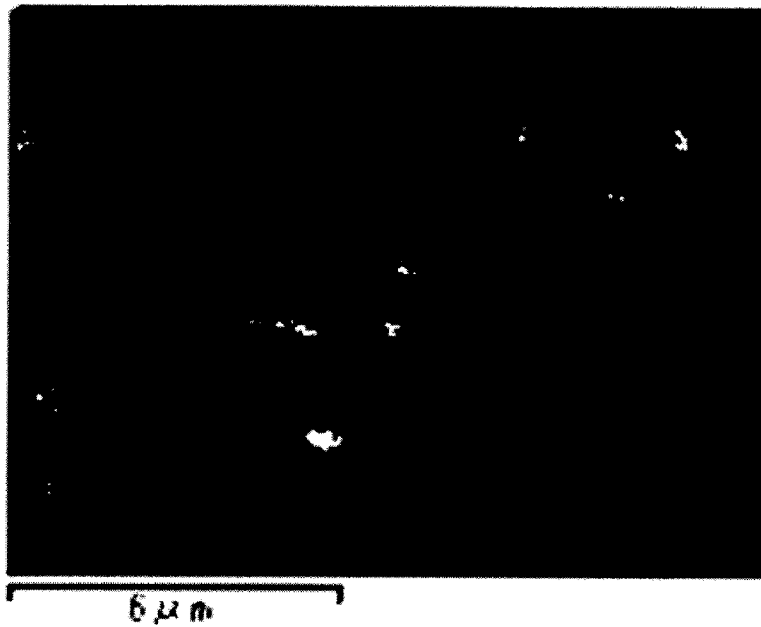
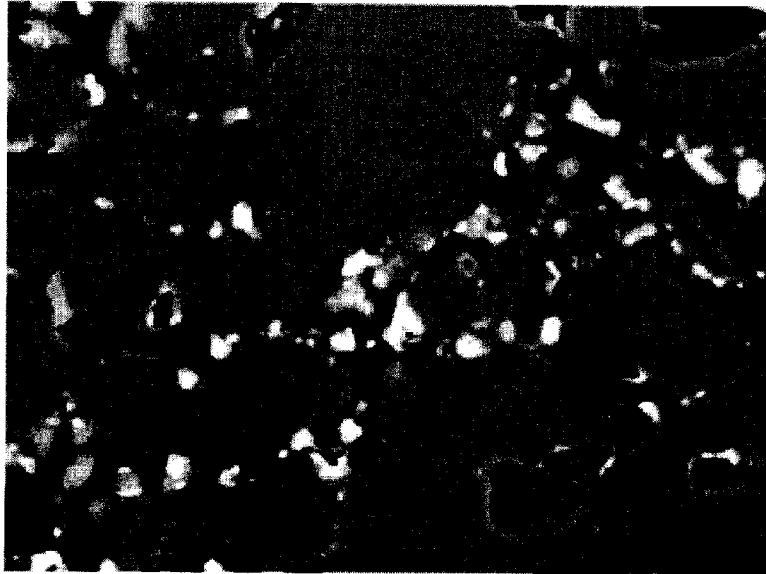
[图14]

实施例4

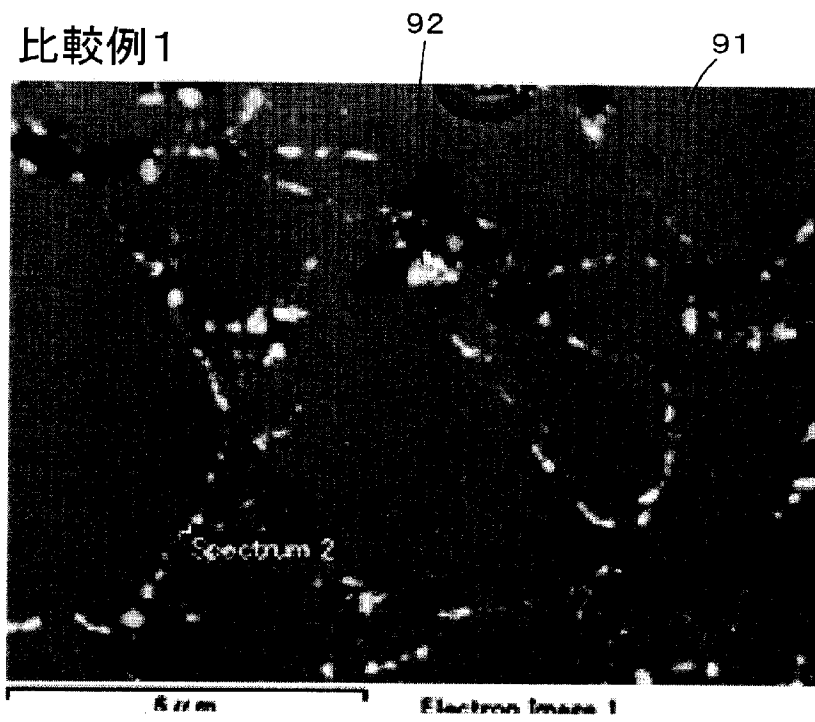


[図15]

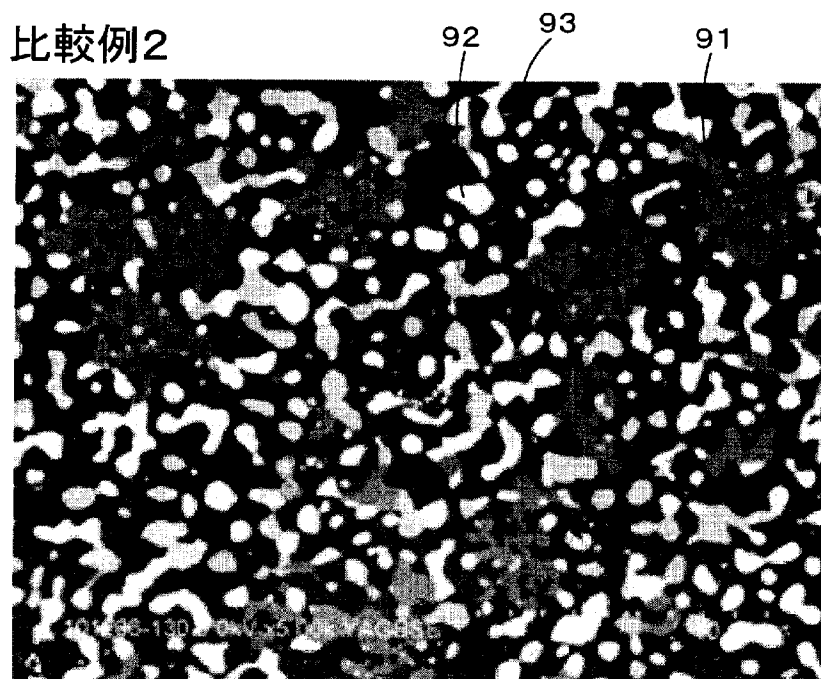
実施例4



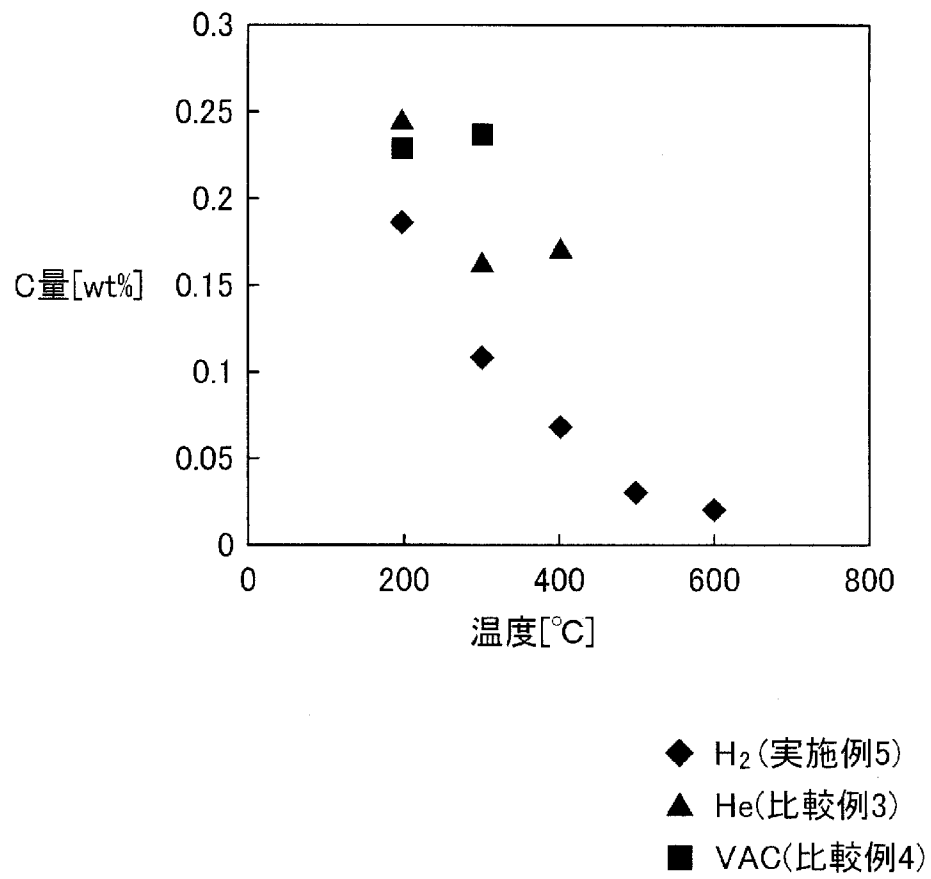
[图16]



[图17]



[図18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057568

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F41/02(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B22F3/00(2006.01)i, B22F3/10(2006.01)i, H01F1/053(2006.01)i, H01F1/08(2006.01)i, C22C33/02(2006.01)n, C22C38/00(2006.01)n

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, B22F3/00, B22F3/10, H01F1/053, H01F1/08, C22C33/02, C22C38/00

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	1-12
A	JP 7-211570 A (Tokin Corp.), 11 August 1995 (11.08.1995), paragraphs [0012] to [0016] (Family: none)	1-12
A	JP 10-214711 A (Isuzu Motors Ltd.), 11 August 1998 (11.08.1998), paragraphs [0046] to [0048] (Family: none)	1-12

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
02 June, 2011 (02.06.11)

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/JP2011/057568

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 10-64746 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 06 March 1998 (06.03.1998), paragraphs [0033] to [0038] (Family: none)	1-12

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, B22F3/00(2006.01)i, B22F3/10(2006.01)i, H01F1/053(2006.01)i, H01F1/08(2006.01)i, C22C33/02(2006.01)n, C22C38/00(2006.01)n

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, B22F3/00, B22F3/10, H01F1/053, H01F1/08, C22C33/02, C22C38/00

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	1-12
A	JP 7-211570 A (株式会社トーキン) 1995. 08. 11, 段落【0012】 - 【0016】 (ファミリーなし)	1-12

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

02.06.2011

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)	5 R	4443
山田 倍司		
電話番号 03-3581-1101 内線 3565		

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 10-214711 A (いすゞ自動車株式会社) 1998. 08. 11, 段落【0046】－【0048】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 10-64746 A (住友特殊金属株式会社) 1998. 03. 06, 段落【0033】－【0038】 (ファミリーなし)	1-12