

(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



(43) 国際公開日
2011年10月13日(13.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/125591 A1

- (51) 国際特許分類:
H01F 1/08 (2006.01) C22C 33/02 (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01) C22C 38/00 (2006.01)
B22F 3/00 (2006.01) H01F 1/053 (2006.01)
B22F 9/04 (2006.01) H01F 41/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057572
- (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 2010-084206 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).

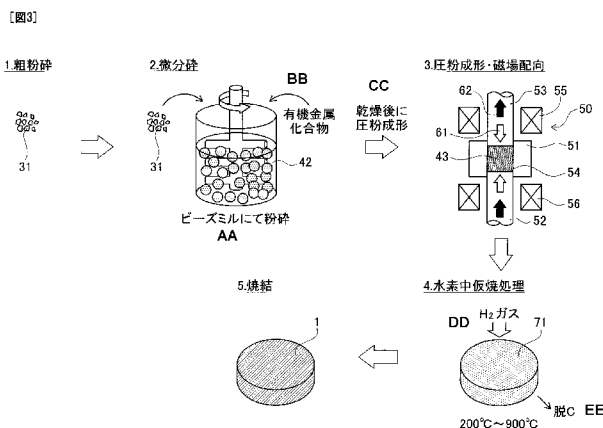
(74) 代理人: 特許業務法人ネクスト(NEXT INTERNATIONAL); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦一丁目11番20号 大永ビルディング7階 Aichi (JP).

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

[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



- 1 Coarse pulverization
2 Pulverization
3 Powder compacting/Magnetic field orientation
4 Calcination in hydrogen
5 Sintering
AA Pulverization in bead mill
BB Organometallic compound
CC Powder compacting after drying
DD H₂ gas
EE C removal

(57) Abstract: Disclosed are a permanent magnet and a manufacturing method for the permanent magnet in which the amount of carbon contained in the magnet grains can be pre-reduced before sintering, even when using wet milling. Coarsely pulverized magnet powder and an organometallic compound represented by the formula M-(OR)_x are pulverized in a solvent by a bead mill, uniformly depositing the organometallic compound on the surface of the magnet grains. Afterwards, calcination in hydrogen is carried out by retaining a molded article, formed by powder compacting, in a hydrogen atmosphere for several hours at 200°C-900°C. Afterwards, a permanent magnet (1) is manufactured by sintering. (In the formula, M includes at least one among the rare earth elements Nd, Pr, Dy, Tb. 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: 湿式粉碎を用いた場合であっても、焼結前に磁石粒子の含有する炭素量を予め低減させることを可能とした永久磁石及び永久磁石の製造方法を提供する。粗粉碎された磁石粉末を、M-(OR)_x (式中、Mは希土類元素であるNd、Pr、Dy、Tbの内、少なくとも一種を含む。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。)に該当する有機金属化合物とともに溶媒中でビーズミルにより粉碎し、磁石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°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う。続いて、焼成を行うことによって永久磁石1を製造する。



(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、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）や湿式ビーズミル（湿式粉碎）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。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第3298219号公報（第4頁、第5頁）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] また、永久磁石は化学量論組成（例えば Nd-Fe-B 系磁石では $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ）に近づけることによって、磁石特性が向上することが知られている。

従って、永久磁石を製造する際の磁石原料の各元素の含有量は、化学量論組成に基づく含有量（例えばNd : 26.7 wt %、Fe（電解鉄） : 72.3 wt %、B : 1.0 wt %）とすることが行われていた。

[0006] ここで、Nd-Fe-B系磁石の製造において生じる問題として、焼結された合金中に α -Feが生成することが挙げられる。原因としては、化学量論組成に基づく含有量からなる磁石原料合金を用いて永久磁石を製造した場合に、製造過程で希土類元素が炭素や酸素と結び付き、化学量論組成に対して希土類元素が不足する状態となることが挙げられる。さらに、 α -Feが、焼結後も磁石中に残存すれば、磁石の磁気特性の低下をもたらす。

[0007] そこで、磁石原料に含まれる希土類元素の含有量を、予め化学量論組成に基づく含有量よりも多くすることが考えられる。しかし、その方法では磁石原料を粉砕した後に磁石組成が大きく変動することとなり、粉砕後に磁石組成を変更する必要が生じていた。

[0008] 一方、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。そして、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。

[0009] ここで、磁石原料を粉砕する際に用いられる粉砕方法の一つである湿式ビーズミル粉砕は、容器の中にビーズ（メディア）を充填して回転させ、原料を溶媒に混入したスラリーを加えて、原料を摺りつぶして粉砕する方法である。そして、湿式ビーズミル粉砕を行うことによって、磁石原料を微小な粒径範囲（例えば0.1 μ m ~ 5.0 μ m）まで粉砕することが可能となる。

[0010] しかしながら、上記湿式ビーズミル粉砕のような湿式粉砕では、磁石原料を混入する溶媒としてトルエン、シクロヘキサン、酢酸エチル、メタノール等の有機溶媒が用いられる。従って、粉砕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 $\alpha\text{-Fe}$ が析出し、磁石特性を大きく低下させる問題があった。

[0011] 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、湿式粉碎において有機溶媒が混入された磁石粉末を、焼結前に水素雰囲気中で仮焼することにより、磁石粒子の含有する炭素量を予め低減させることができ、一方で、製造過程で希土類元素が酸素や炭素と結び付いたとしても、化学量論組成に対して希土類元素が不足することなく、焼結後の永久磁石中に $\alpha\text{-Fe}$ が生成されることを抑制することが可能となり、磁気性能を向上させることが可能な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

[0012] 前記目的を達成するため本発明に係る永久磁石は、構造式 $\text{M}-(\text{OR})_x$ （式中、Mは希土類元素であるNd、Pr、Dy、Tbの内、少なくとも一種を含む。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磁石原料と共に有機溶媒中で湿式粉碎して、前記磁石原料を粉碎した磁石粉末を得るとともに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、前記仮焼体を焼結する工程と、により製造されることを特徴とする。

[0013] また、本発明に係る永久磁石は、構造式 $\text{M}-(\text{OR})_x$ （式中、Mは希土類元素であるNd、Pr、Dy、Tbの内、少なくとも一種を含む。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磁石原料と共に有機溶媒中で湿式粉碎して、前記磁石原料を粉碎した磁石粉末を得るとともに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、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。

[0015] 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。

[0016] 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。

[0017] 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0.2wt%未満であ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、構造式 $M-(OR)_x$ （式中、Mは希土類元素であるNd、Pr、Dy、Tbの内、少なくとも一種を含む。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磁石原料と共に有機溶媒中で湿式粉碎して、前記磁石原料を粉碎した磁石粉末を得るとともに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、構造式 $M-(OR)_x$ （式中、Mは希土類元素であるNd、Pr、Dy、Tbの内、少なくとも一種を含む。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磁石原料と共に有機溶媒中で湿式粉碎して、前記磁石原料を粉碎した磁石粉末を得るとともに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。

[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、アルキル基であることを特徴とする。

[0021] 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

[0022] 前記構成を有する本発明に係る永久磁石によれば、永久磁石の製造工程である湿式粉碎において有機溶媒が混入された磁石粉末の成形体を、焼結前に水素雰囲気中で仮焼することにより、磁石粒子の含有する炭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 αFe 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、本発明に係る永久磁石によれば、製造過程で希土類元素が酸素や炭素と結び付いたとしても、化学量論組成に対して希土類元素が不足することなく、焼結後の永久磁石中に αFe が生成されることを抑制することが可能となる。また、粉碎前後で磁石組成が大きく変動しないので粉碎後に磁石組成を変更する必要なく、製造工程を簡略化することができる。

[0023] また、本発明に係る永久磁石によれば、永久磁石の製造工程である湿式粉碎において有機溶媒が混入された磁石粉末を、焼結前に水素雰囲気中で仮焼することにより、磁石粒子の含有する炭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 αFe 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、本発明に係る永久磁石によれば、製造過程で希土類元素が酸素や炭素と結び付いたとしても、化学量論組成に対して希土類元素が不足することなく、焼結後の永久磁石中に αFe が生成されることを抑制することが可能

となる。また、粉碎前後で磁石組成が大きく変動しないので粉碎後に磁石組成を変更する必要なく、製造工程を簡略化することができる。

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、有機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。

[0024] また、本発明に係る永久磁石によれば、例えば、MとしてDy、Tbを用いた場合には、磁気異方性の高いDyやTb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DyやTbが粒界の逆磁区の生成を抑制することで、保磁力の向上が可能となる。また、DyやTbの添加量が従来に比べて少なくすることができ、残留磁束密度の低下を抑制することができる。

[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。

[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0.2wt%未満であるので、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の製造方法によれば、湿式粉碎において有機溶媒が混入された磁石粉末の成形体を、焼結前に水素雰囲気中で仮焼すること

により、磁石粒子の含有する炭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、本発明に係る永久磁石の製造方法によれば、製造過程で希土類元素が酸素や炭素と結び付いたとしても、化学量論組成に対して希土類元素が不足することなく、焼結後の永久磁石中に α Feが生成されることを抑制することが可能となる。また、粉碎前後で磁石組成が大きく変動しないので粉碎後に磁石組成を変更する必要なく、製造工程を簡略化することができる。

[0029] また、本発明に係る永久磁石の製造方法によれば、湿式粉碎において有機溶媒が混入された磁石粉末を、焼結前に水素雰囲気で仮焼することにより、磁石粒子の含有する炭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、本発明に係る永久磁石の製造方法によれば、製造過程で希土類元素が酸素や炭素と結び付いたとしても、化学量論組成に対して希土類元素が不足することなく、焼結後の永久磁石中に α Feが生成されることを抑制することが可能となる。また、粉碎前後で磁石組成が大きく変動しないので粉碎後に磁石組成を変更する必要なく、製造工程を簡略化することができる。

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、有機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。

[0030] 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。

[0031] 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、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。

図面の簡単な説明

[0032] [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、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4]図4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5]図5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6]図6は、実施例1～3と比較例1～3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7]図7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8]図8は、実施例1の永久磁石の焼結後のSEM写真及びSEM写真と同一視野でDy元素の分布状態をマッピングした図である。

[図9]図9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10]図10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11]図 1 1 は、実施例 3 の永久磁石の焼結後の S E M 写真及び S E M 写真と同一視野で T b 元素の分布状態をマッピングした図である。

[図12]図 1 2 は、比較例 1 の永久磁石の焼結後の S E M 写真を示した図である。

[図13]図 1 3 は、比較例 2 の永久磁石の焼結後の S E M 写真を示した図である。

[図14]図 1 4 は、比較例 3 の永久磁石の焼結後の S E M 写真を示した図である。

[図15]図 1 5 は、実施例 4 と比較例 4、5 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

[0033] 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。

[0034] [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 N d - F e - B 系磁石を用いる。また、図 2 に示すように、永久磁石 1 は磁化作用に寄与する磁性相である主相 1 1 と、非磁性で希土類元素の濃縮した低融点の M リッチ相 1 2 (M は希土類元素である N d、P r、D y、T b の内、少なくとも一種を含む。) とが共存する合金である。図 2 は永久磁石 1 を構成する N d 磁石粒子を拡大して示した図である。

[0035] ここで、主相 1 1 は化学量論組成である $N d_2 F e_{14} B$ 金属間化合物相 (F e は部分的に C o で置換しても良い) が高い体積割合を占めた状態となる。一方、M リッチ相 1 2 は同じく化学量論組成である $M_2 F e_{14} B$ (F e は部分的に C o で置換しても良い) より M の組成比率が多い金属間化合物相 (例えば、

M_{2.0}~3.0Fe₁₄B金属間化合物相)からなる。また、Mリッチ相12には磁気特性向上の為、Co、Cu、Al、Si等の他元素を少量含んでも良い。

[0036] そして、永久磁石1において、Mリッチ相12は、以下のような役割を担っている。

(1) 融点が低く(約600℃)、焼結時に液相となり、磁石の高密度化、即ち磁化の向上に寄与する。(2) 粒界の凹凸を無くし、逆磁区のニュークリエーションサイトを減少させ保磁力を高める。(3) 主相を磁氣的に絶縁し保磁力を増加する。

従って、焼結後の永久磁石1中におけるMリッチ相12の分散状態が悪いと、局所的な焼結不良、磁性の低下をまねくため、焼結後の永久磁石1中にはMリッチ相12が均一に分散していることが重要となる。

[0037] また、Nd-Fe-B系磁石の製造において生じる問題として、焼結された合金中に α Feが生成することが挙げられる。原因としては、化学量論組成に基づく含有量からなる磁石原料合金を用いて永久磁石を製造した場合に、製造過程で希土類元素が酸素や炭素と結び付き、化学量論組成に対して希土類元素が不足する状態となることが挙げられる。ここで、 α Feは、変形能を有し、粉碎されずに粉碎機中に残存するため、合金を粉碎する際の粉碎効率を低下させるだけでなく、粉碎前後での組成変動、粒度分布にも影響を及ぼす。さらに、 α Feが、焼結後も磁石中に残存すれば、磁石の磁気特性の低下をもたらす。

[0038] そして、上述した永久磁石1におけるNdやMを含む全希土類元素の含有量は、上記化学量論組成に基づく含有量(26.7wt%)よりも0.1wt%~10.0wt%、より好ましくは0.1wt%~5.0wt%多い範囲内であることが望ましい。具体的には、各成分の含有量はNd:25~37wt%、M:0.1~10.0wt%、B:1~2wt%、Fe(電解鉄):60~75wt%とする。永久磁石1中の希土類元素の含有量を上記範囲とすることによって、焼結後の永久磁石1中にMリッチ相12を均一に分散することが可能となる。また、製造過程で希土類元素が酸素や炭素と結び

付いたとしても、化学量論組成に対して希土類元素が不足することなく、焼結後の永久磁石 1 中に α Fe が生成されることを抑制することが可能となる。

[0039] 尚、永久磁石 1 中の希土類元素の含有量が上記範囲よりも少ない場合には、M リッチ相 1 2 が形成され難くなる。また、 α Fe の生成を十分に抑制することができない。一方、永久磁石 1 中の希土類元素の組成が上記範囲より多い場合には、保磁力の増加が鈍化し、かつ残留磁束密度が低下してしまい、実用的ではない。

[0040] また、本発明では、粉碎開始時の磁石原料中における Nd や M を含む全希土類元素の含有量は、上記化学量論組成に基づく含有量（26.7 wt %）、又は化学量論組成に基づく含有量よりも多い量とする。そして、後述のように磁石原料をビーズミル等で湿式粉碎する際に、溶媒中に $M-(OR)_x$ （式中、M は希土類元素である Nd、Pr、Dy、Tb の内、少なくとも一種を含む。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 M を含む有機金属化合物（例えば、ジスプロシウムエトキシド、ジスプロシウム n-プロポキシド、テルビウムエトキシドなど）を添加し、湿式状態で磁石粉末に混合する。その結果、有機金属化合物添加後の磁石粉末に含まれる希土類元素の含有量は、上記化学量論組成に基づく含有量（26.7 wt %）よりも 0.1 wt %～10.0 wt %、より好ましくは 0.1 wt %～5.0 wt % 多い範囲内となる。また、溶媒中に添加することによって、M を含む有機金属化合物を溶媒中で分散させ、Nd 磁石粒子の粒子表面に M を含む有機金属化合物を均一付着することが可能となり、焼結後の永久磁石 1 において M リッチ相 1 2 を均一に分散することが可能となる。

[0041] ここで、上記 $M-(OR)_x$ （式中、M は希土類元素である Nd、Pr、Dy、Tb の内、少なくとも一種を含む。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、Nd、Pr、Dy、Tb、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、希土類元素であるNd、Pr、Dy、Tbを用いる。

[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は希土類元素であるNd、Pr、Dy、Tbの内、少なくとも一種を含む。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は希土類元素であるNd、Pr、Dy、Tbの内、少なくとも一種を含む。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] 以上のように本発明では、磁石原料をビーズミル等で湿式粉砕する際に、溶媒中に有機金属化合物を添加することによって希土類元素の含有量を増加させる。この方法では、粉砕前に磁石原料に含まれる希土類元素の含有量を予め化学量論組成に基づく含有量よりも多くする方法と比較して、粉砕前後で磁石組成が大きく変動しない利点がある。従って、粉砕後に磁石組成を変更する必要がない。

[0044] 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、

Mが主相 1 1 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、Mを添加したとしてもMによる置換領域を外殻部分のみとすることができる。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Nd₂Fe₁₄B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。

[0045] また、有機金属化合物を有機溶媒に混入して磁石粉末に湿式添加すると、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有機金属化合物や有機溶媒等の有機化合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（Ndリッチ相）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る。しかしながら、本発明では焼結前に後述の水素仮焼処理を行うことによって、磁石粒子の含有する炭素量を予め低減させることができる。

[0046] また、主相 1 1 の結晶粒径は0.1 μm～5.0 μmとすることが望ましい。尚、主相 1 1 とMリッチ相 1 2 の構成は、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。

[0047] また、MとしてDy又はTbを含めれば、磁石粒子の粒界にDy又はTbを偏在化することが可能となる。そして、粒界に偏在されたDyやTbが粒界の逆磁区の生成を抑制することで、保磁力の向上が可能となる。また、DyやTbの添加量が従来に比べて少なくすることができ、残留磁束密度の低下を抑制することができる。

[0048] [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 3 を用いて説明する。図 3 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。

[0049] 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 μ m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。それによって、粗粉碎磁石粉末31を得る。

[0050] 次いで、粗粉碎磁石粉末31をビーズミルによる湿式法で所定範囲の粒径(例えば0.1 μ m~5.0 μ m)に微粉碎するとともに溶媒中に磁石粉末を分散させ、スラリー42を作製する。尚、湿式粉碎は磁石粉末0.5 kgに対してトルエン4 kgを溶媒として用いる。また、湿式粉碎中に磁石粉末に対して、希土類元素を含む有機金属化合物を添加する。それにより、希土類元素を含む有機金属化合物を磁石粉末と共に溶媒中で分散させる。尚、溶解させる有機金属化合物としては、 $M-(OR)_x$ (式中、Mは希土類元素であるNd、Pr、Dy、Tbの内、少なくとも一種を含む。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、ジスプロシウムエトキシド、ジスプロシウムn-プロポキシド、テルビウムエトキシドなど)を用いることが望ましい。また、添加する希土類元素を含む有機金属化合物の量は特に制限されないが、前記したように永久磁石に含まれる希土類元素の含有量が化学量論組成に基づく含有量(26.7 wt %)よりも0.1 wt %~10.0 wt %、より好ましくは0.1 wt %~5.0 wt %多くなる範囲とするのが好ましい。更に、有機金属化合物は湿式粉碎を行った後に添加しても良い。

尚、詳細な分散条件は以下の通りである。

- ・分散装置 : ビーズミル
- ・分散メディア : ジルコニアビーズ

[0051] また、粉碎に用いる溶媒は有機溶媒であるが、溶媒の種類に特に制限はなく、イソプロピルアルコール、エタノール、メタノールなどのアルコール類、酢酸エチル等のエステル類、ペンタン、ヘキサンなどの低級炭化水素類、

ベンゼン、トルエン、キシレンなど芳香族類、ケトン類、それらの混合物等が使用できる。

[0052] その後、生成したスラリー 4 2 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 4 3 を取り出す。その後、乾燥した磁石粉末を成形装置 5 0 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、スラリー 4 2 を乾燥させずに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、有機溶媒や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。

[0053] 図 3 に示すように、成形装置 5 0 は、円筒状のモールド 5 1 と、モールド 5 1 に対して上下方向に摺動する下パンチ 5 2 と、同じくモールド 5 1 に対して上下方向に摺動する上パンチ 5 3 とを有し、これらに囲まれた空間がキャビティ 5 4 を構成する。

また、成形装置 5 0 には一対の磁界発生コイル 5 5、5 6 がキャビティ 5 4 の上下位置に配置されており、磁力線をキャビティ 5 4 に充填された磁石粉末 4 3 に印加する。印加させる磁場は例えば 1 MA/m とする。

[0054] そして、圧粉成形を行う際には、先ず乾燥した磁石粉末 4 3 をキャビティ 5 4 に充填する。その後、下パンチ 5 2 及び上パンチ 5 3 を駆動し、キャビティ 5 4 に充填された磁石粉末 4 3 に対して矢印 6 1 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 5 4 に充填された磁石粉末 4 3 に対して、加圧方向と平行な矢印 6 2 方向に磁界発生コイル 5 5、5 6 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 4 3 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 5 4 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 5 5、5 6 を配置しても良い。

[0055] 次に、圧粉成形により成形された成形体 7 1 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 0.2 wt % 未満、より好ましくは 0.1 wt % 未満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。

[0056] 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、 NdH_3 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。

[0057] 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。

[0058] 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。

[0059] [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4を用いて説明する。図4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。

[0060] 尚、スラリー42を生成するまでの工程は、図3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。

[0061] 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5L/minとする。この水素中仮焼処理では、残存する有機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0.2wt%未満、より好ましくは0.1wt%未満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。

[0062] 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0.1Torr以下とすることが好ましい。

[0063] 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5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7ppm及び酸素濃度66ppmの雰囲気それぞれに暴露した際に、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5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66ppm雰囲気におかれると、約1000sec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7ppm雰囲気におかれても、約5000sec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82中のNdH₃（活性度大）を、NdH₃（活性度大）→NdH₂（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82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82をその後に大気中へと移動させた場合であっても、Nd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。

[0064] その後、脱水素処理が行われた粉末状の仮焼体82を成形装置50により所定形状に圧粉成形する。成形装置50の詳細については図3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] その後、成形された仮焼体82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。

[0066] 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、残存する有機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71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

[0067] 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（ $\text{Nd} : 26.7 \text{ wt} \%$ 、 Fe （電解鉄）： $72.3 \text{ wt} \%$ 、 $\text{B} : 1.0 \text{ wt} \%$ ）よりもNdの比率を高くし、例えば $\text{wt} \%$ で $\text{Nd} / \text{Fe} / \text{B} = 32.7 / 65.96 / 1.34$ とする。また、ビーズミル粉砕時において溶媒に添加する有機金属化合物としてジスプロシウムn-プロポキシドを $5 \text{ wt} \%$ 添加した。また、湿式粉砕を行う際の有機溶媒としてトルエンを用いた。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。仮焼中の水素の供給量は $5 \text{ L} / \text{min}$ 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。

[0068] (実施例2)

添加する有機金属化合物をテルビウムエトキシドとした。他の条件は実施例1と同様である。

[0069] (実施例3)

添加する有機金属化合物をジスプロシウムエトキシドとした。他の条件は実施例1と同様である。

[0070] (実施例4)

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。

[0071] (比較例1)

添加する有機金属化合物をジスプロシウムn-プロポキシドとし、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。

[0072] (比較例 2)

添加する有機金属化合物をテルビウムエトキシドとし、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。

[0073] (比較例 3)

添加する有機金属化合物をジスプロシウム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。

[0074] (比較例 4)

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。

[0075] (比較例 5)

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。

[0076] (実施例と比較例の残炭素量の比較検討)

図 6 は実施例 1 ～ 3 と比較例 1 ～ 3 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 6 に示すように、実施例 1 ～ 3 は比較例 1 ～ 3 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 ～ 3 では、磁石粒子中に残存する炭素量を 0.2 wt % 未満とすることができる。

[0077] また、実施例 1、3 と比較例 1、2 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。

[0078] また、実施例 1～3 と比較例 3 とを比較すると、 $M-(OR)_x$ （式中、 M は希土類元素である Nd 、 Pr 、 Dy 、 Tb の内、少なくとも一種を含む。 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 は希土類元素である Nd 、 Pr 、 Dy 、 Tb の内、少なくとも一種を含む。 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。

[0079] （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 1～3 の永久磁石について XMA による表面分析を行った。図 7 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 8 は実施例 1 の永久磁石の焼結後の SEM 写真及び SEM 写真と同一視野で Dy 元素の分布状態をマッピングした図である。図 9 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 10 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 11 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 Tb 元素の分布状態をマッピングした図である。

図7、図9、図10に示すように実施例1～3の各永久磁石では、粒界相から酸化物又は非酸化物としてのDyが検出されている。即ち、実施例1～3の永久磁石では、粒界相から主相へとDyが拡散し、主相粒子の表面部分（外殻）において、Ndの一部をDyで置換した相が主相粒子の表面（粒界）に生成されていることが分かる。

[0080] また、図8のマッピング図は、白い部分がDy元素の分布を示している。図8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、Dy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1の永久磁石は、磁石の粒界にDyが偏在化していることが分かる。一方、図11のマッピング図は、白い部分がTb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、Tb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、磁石の粒界にTbが偏在化していることが分かる。

以上の結果から、実施例1～3では、磁石の粒界にDyやTbを偏在させることができていることが分かる。

[0081] （実施例と比較例のSEM写真の比較検討）

図12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13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14は比較例3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1～3と比較例1～3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1～3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1～3や比較例1に比べて残留炭素量が多い比較例2、3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、3のように焼結工程

において高温まで有機化合物中の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。

[0082] 一方、実施例1～3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0.2wt%未満、より好ましくは0.1wt%未満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0.2wt%未満である実施例1～3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、3のように α -Fe相が多数形成される虞がない。その結果、図7～図11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Dy又はTb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。

[0083] （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15は実施例4と比較例4、5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15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15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15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0.2wt%未満とすることが可能であることが分かる。

[0084] 尚、アルコキシドを無添加で、湿式ビーズミルを行い、水素仮焼をせずに焼結すると、残存炭素は、溶媒としてトルエンを用いた場合で12000ppm、シクロヘキサンを用いた場合で31000ppmとなる。一方、水素仮焼すれば、トルエンやシクロヘキサンとも300ppm程度に残存炭素量を低下させることが可能となる。

[0085] 尚、上記実施例1～4及び比較例1～5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。

[0086] 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、粗粉碎された磁石粉末を、 $M-(OR)_x$ （式中、Mは希土類元素であるNd、Pr、Dy、Tbの内、少なくとも一種を含む。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。）に該当する有機金属化合物とともに溶媒中でビーズミルにより粉碎し、磁石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。続いて、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、磁石原料を有機溶媒を用いて湿式粉碎した場合であっても、焼結前に残存する有機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 $\alpha\text{-Fe}$ 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、成形体や磁石粉末を仮焼する工程は、特に $200^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $400^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ 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 $0.2\text{ wt}\%$ 未満、より好ましくは $0.1\text{ wt}\%$ 未満となるので、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 $\alpha\text{-Fe}$ 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、ビーズミルによる湿式粉碎時において、磁石粉末に対して $M-R_x$ （式中、 M は希土類元素である Nd 、 Pr 、 Dy 、 Tb の内、少なくとも一種を含む。 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湿式状態で添加することによって、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た後に、成形及び焼結を行うので、製造過程で希土類元素が酸素や炭素と結び付いたとしても、化学量論組成に対して希土類元素が不足することなく、焼結後の永久磁石中に $\alpha\text{-Fe}$ が生成されることを抑制することが可能となる。また、粉碎前後で磁石組成が大きく変動しないので粉碎後に磁石組成を変更する必要なく、製造工程を簡略化することができる。

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、残存する有機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。

[0087] 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。

また、脱水素工程については省略しても良い。

[0088] 尚、上記実施例では、磁石粉末を湿式粉碎する手段として湿式ビーズミルを用いているが、他の湿式粉碎方式を用いても良い。例えば、ナノマイザー等を用いても良い。

[0089] また、上記実施例 1～4 では磁石粉末に添加する有機金属化合物としてジスプロシウム n -プロポキシド、ジスプロシウムエトキシド、又はテルビウムエトキシドを用いているが、 $M-(OR)_x$ （式中、 M は希土類元素である Nd 、 Pr 、 Dy 、 Tb の内、少なくとも一種を含む。 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

[0090]	1	永久磁石
	1 1	主相
	1 2	Mリッチ相
	9 1	主相
	9 2	粒界相
	9 3	αFe 相

請求の範囲

[請求項1]

構造式 $M-(OR)_x$

(式中、Mは希土類元素であるNd、Pr、Dy、Tbの内、少なくとも一種を含む。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磁石原料と共に有機溶媒中で湿式粉碎して、前記磁石原料を粉碎した磁石粉末を得るとともに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]

構造式 $M-(OR)_x$

(式中、Mは希土類元素であるNd、Pr、Dy、Tbの内、少なくとも一種を含む。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磁石原料と共に有機溶媒中で湿式粉碎して、前記磁石原料を粉碎した磁石粉末を得るとともに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3]

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、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、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4に記載の永久磁石。

[請求項6] 焼結後に残存する炭素量が0.2wt%未満であ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] 構造式 $M-(OR)_x$

(式中、Mは希土類元素であるNd、Pr、Dy、Tbの内、少なくとも一種を含む。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磁石原料と共に有機溶媒中で湿式粉碎して、前記磁石原料を粉碎した磁石粉末を得るとともに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8] 構造式 $M-(OR)_x$

(式中、Mは希土類元素であるNd、Pr、Dy、Tbの内、少なくとも一種を含む。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磁石原料と共に有機溶媒中で湿式粉碎して、前記磁石原料を粉碎した磁石粉末を得るとともに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、

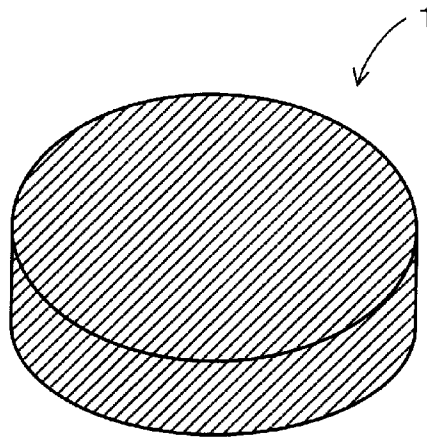
前記仮焼体を成形することにより成形体を形成する工程と、

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。

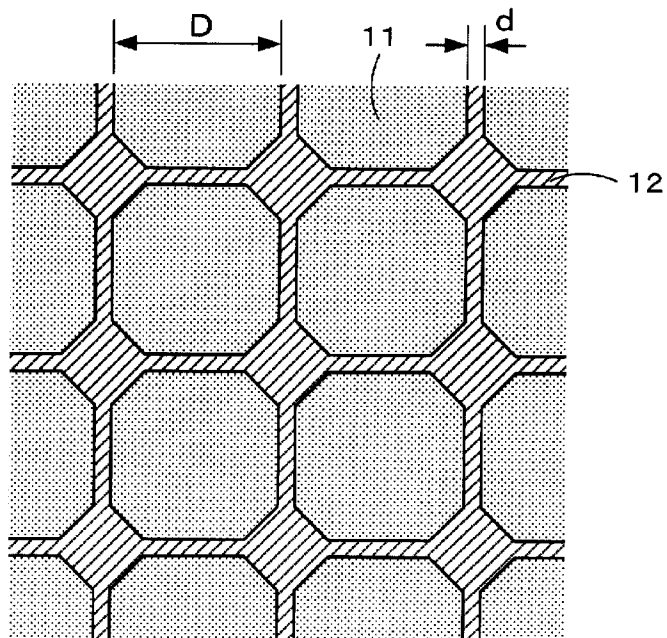
[請求項9] 前記構造式中のRは、アルキル基であることを特徴とする請求項7
又は請求項8に記載の永久磁石の製造方法。

[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。

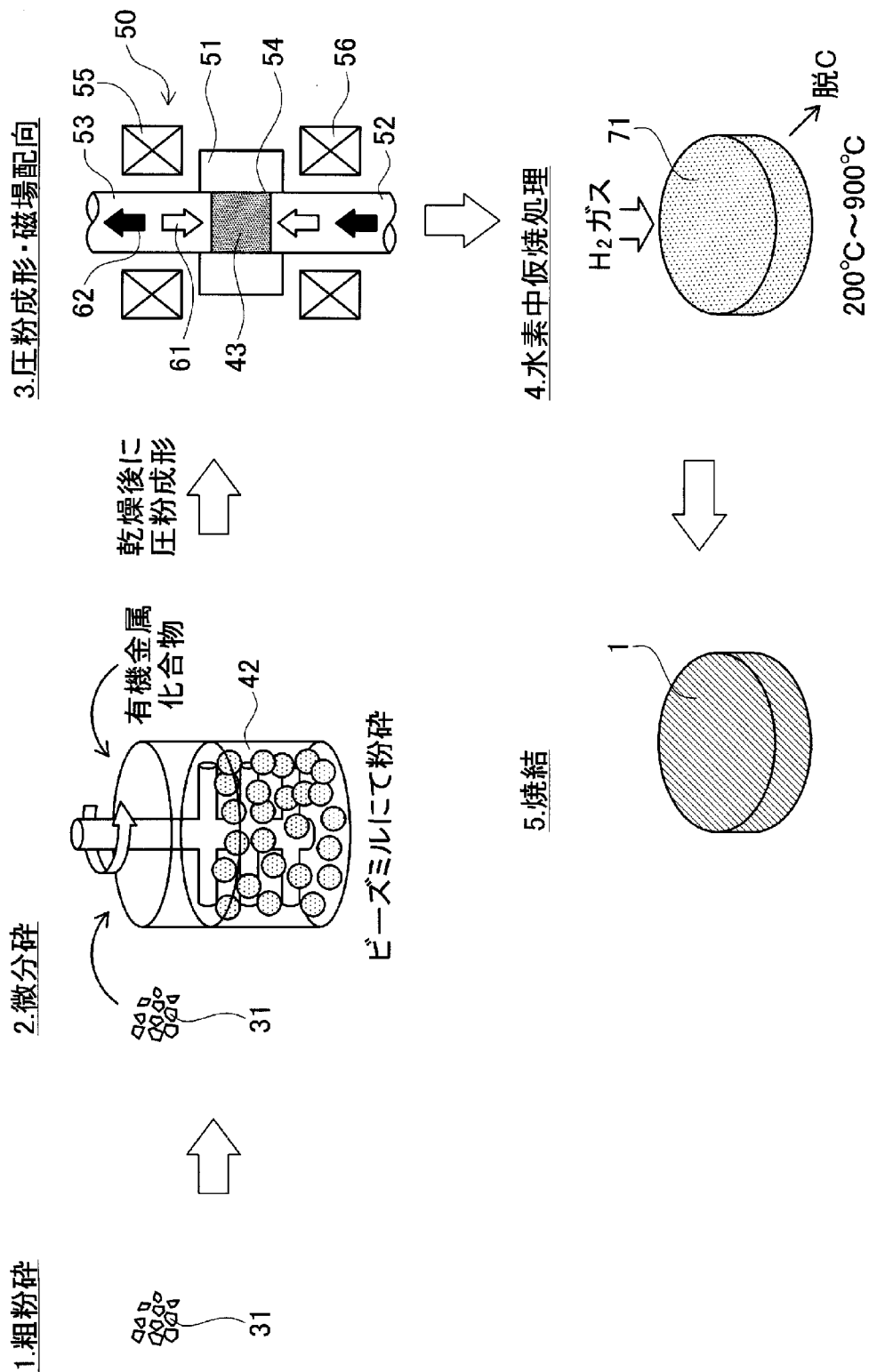
[図1]



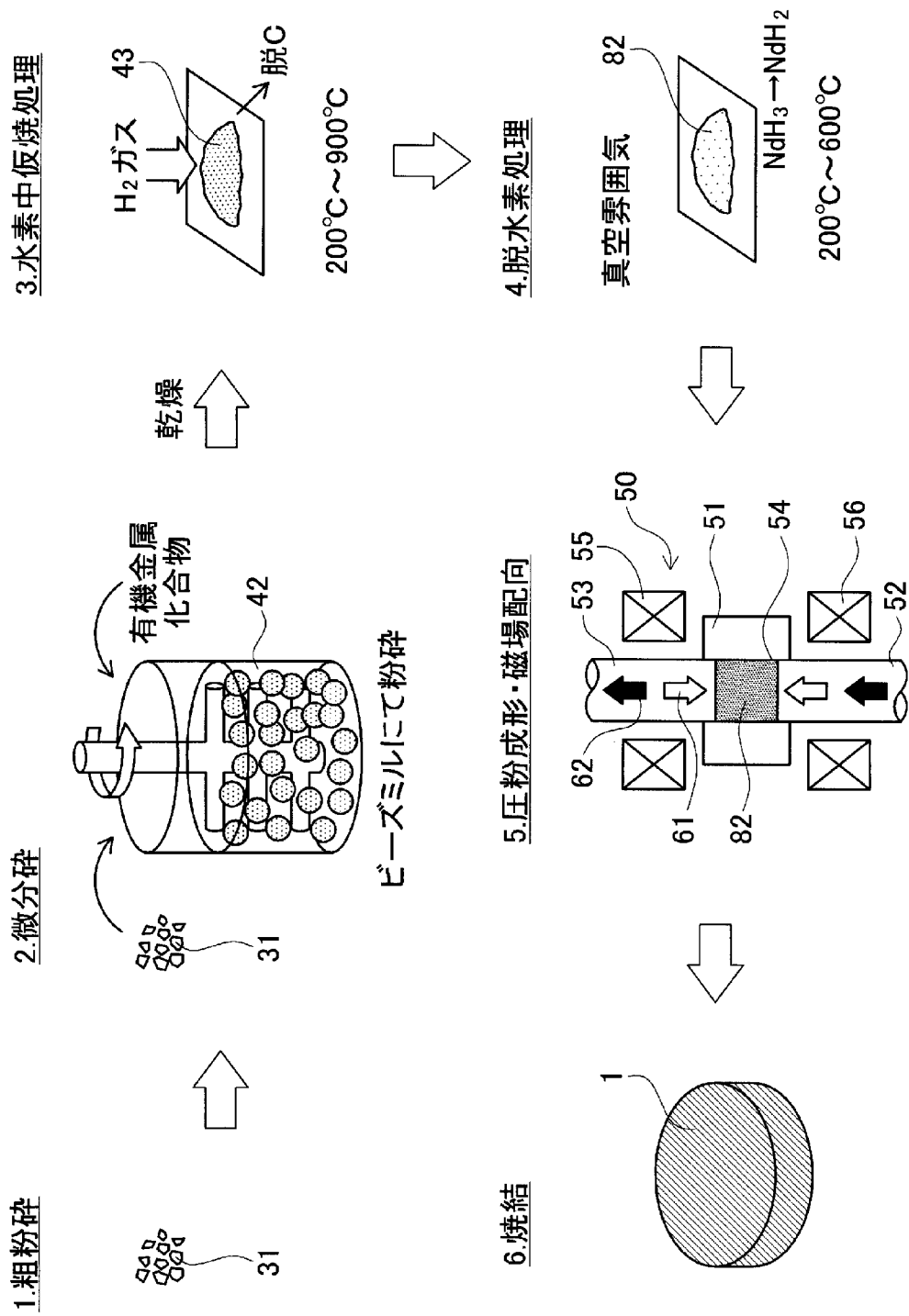
[図2]



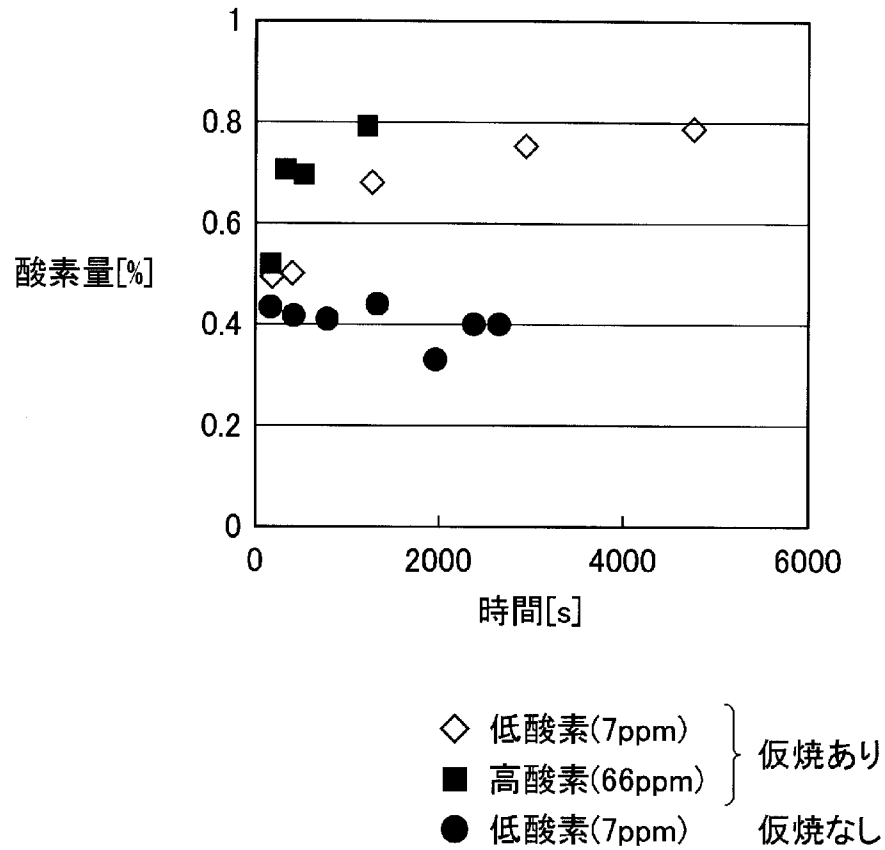
[図3]



[図4]



[図5]

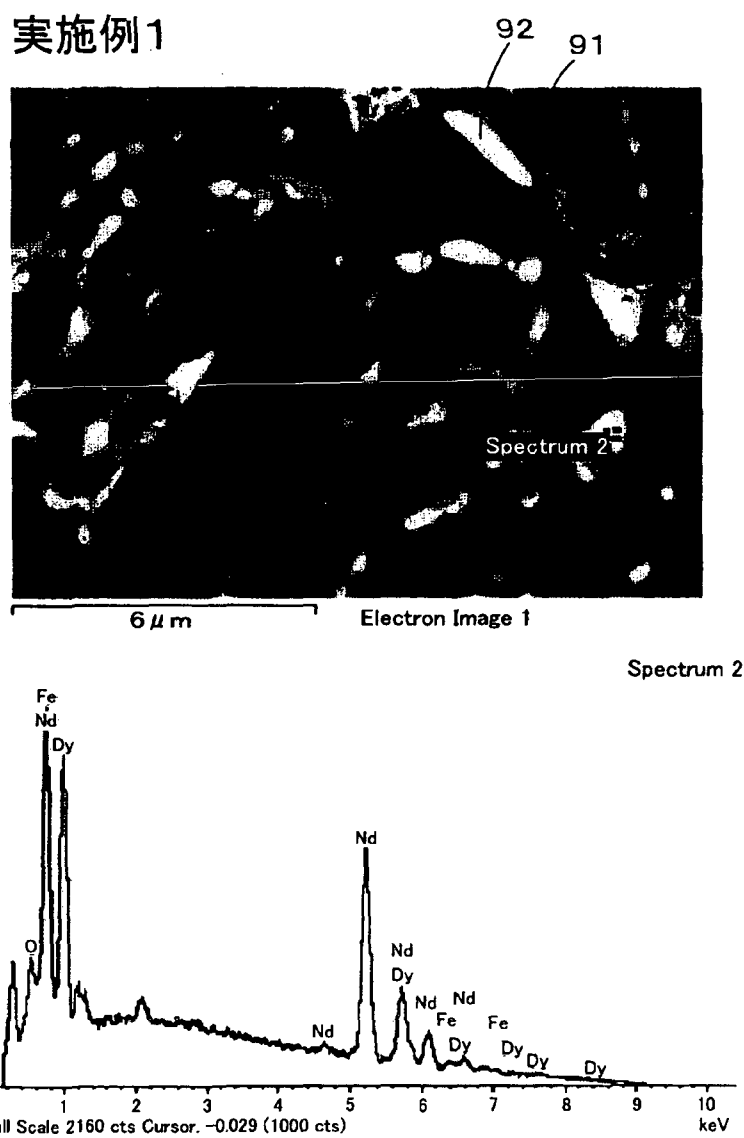


[図6]

	M	OR	仮焼	炭素量(wt%)
実施例1	Dy	n-プロポキシド	有	0.17
実施例2	Dy	エトキシド	有	0.16
実施例3	Tb	エトキシド	有	0.16
比較例1	Dy	n-プロポキシド	無	0.20
比較例2	Tb	エトキシド	無	0.27
比較例3	Dy	アセチルアセトナート	有	0.28

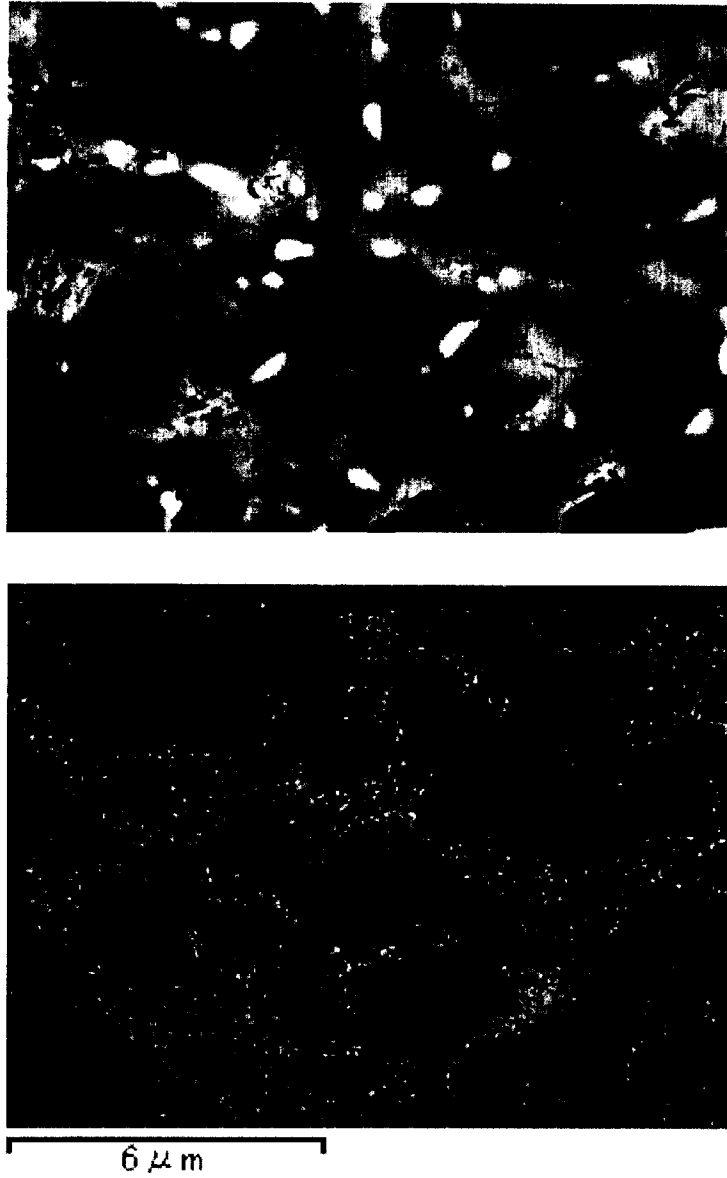
添加物 M-(OR)_x

[図7]



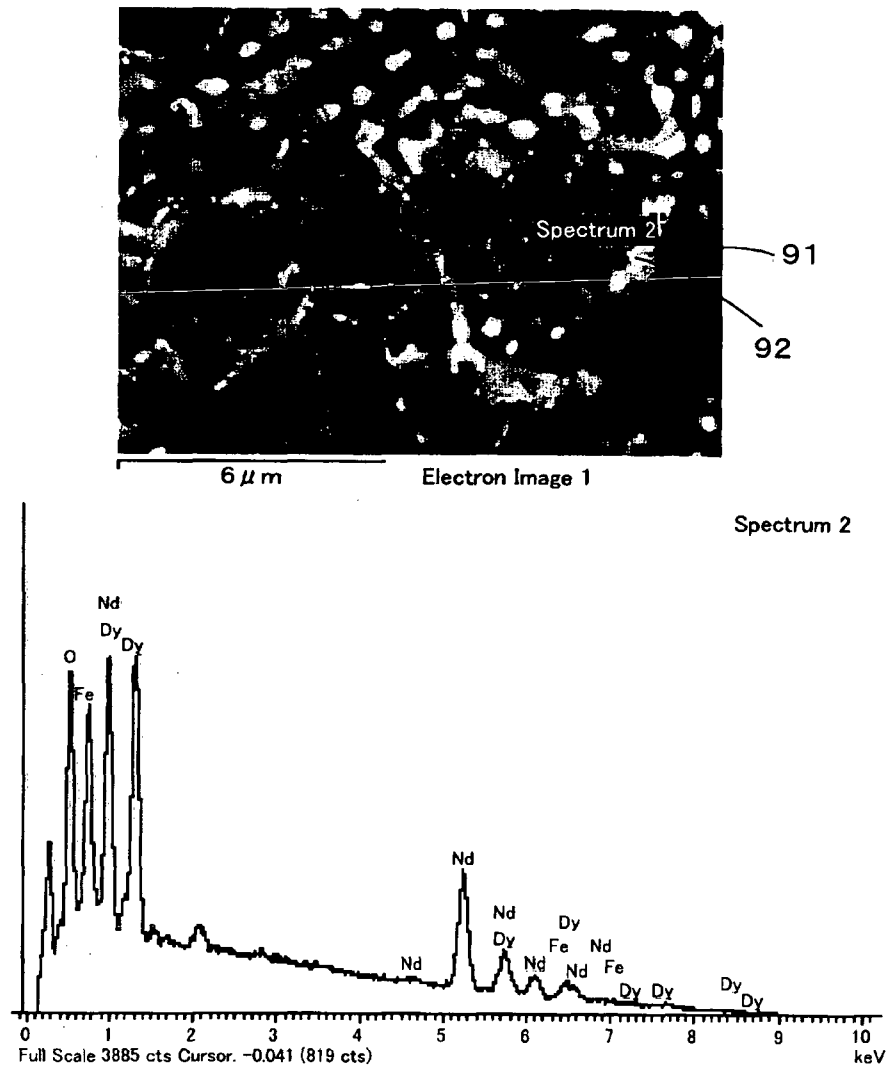
[図8]

実施例1



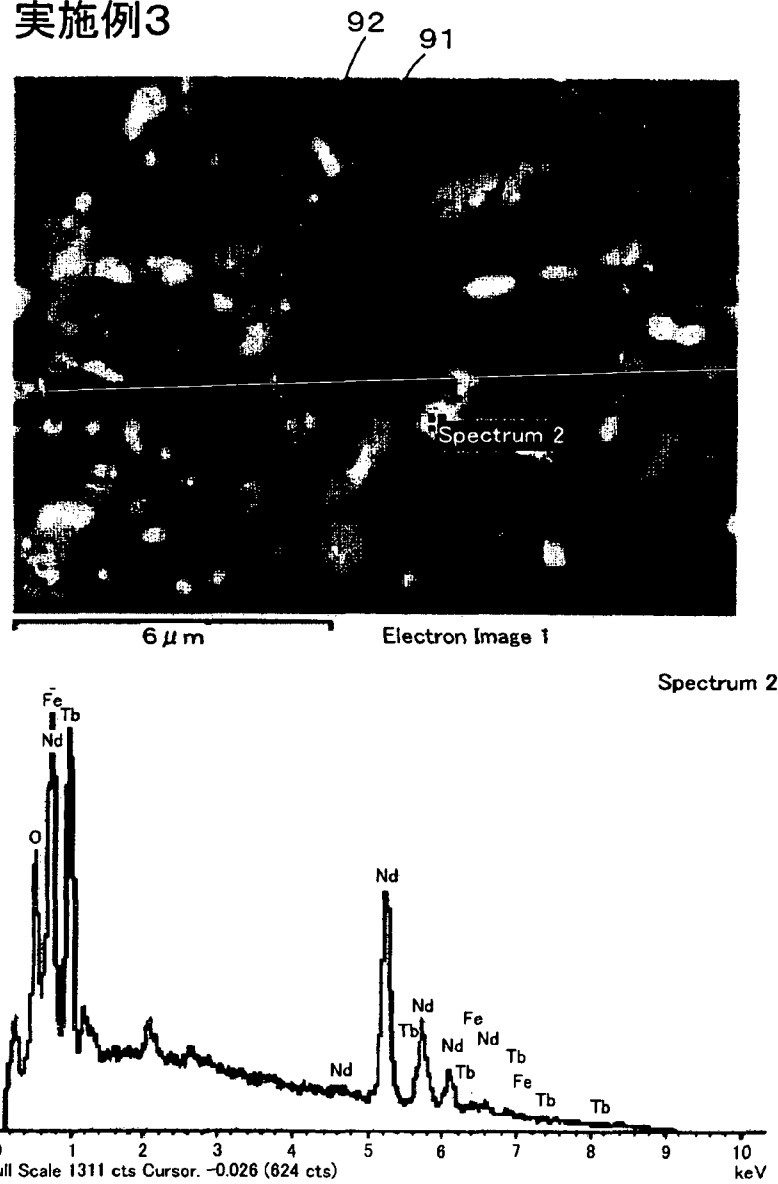
[図9]

実施例2



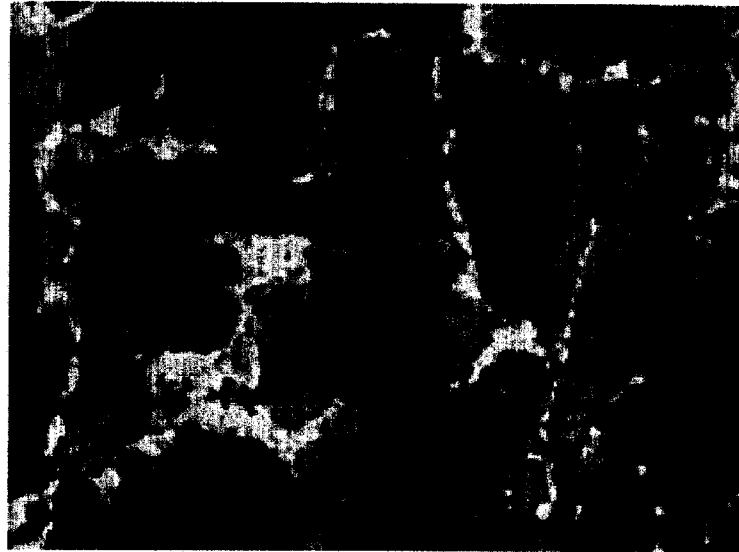
[図10]

実施例3



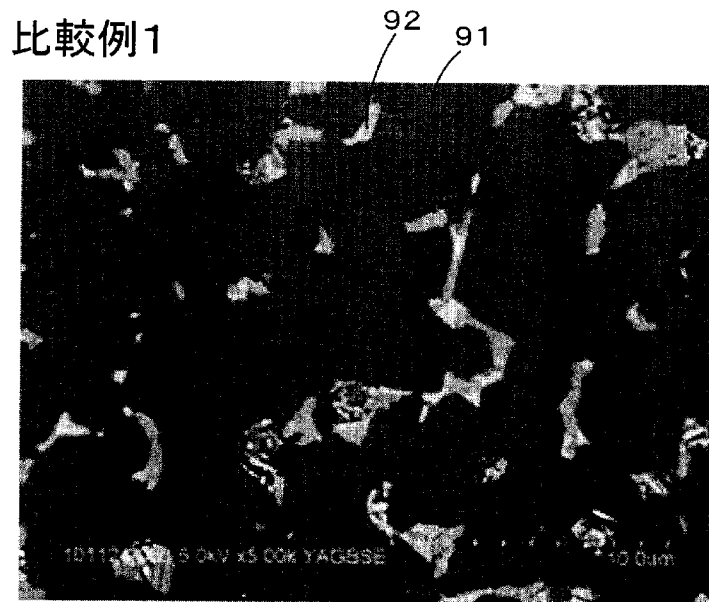
[図11]

実施例3

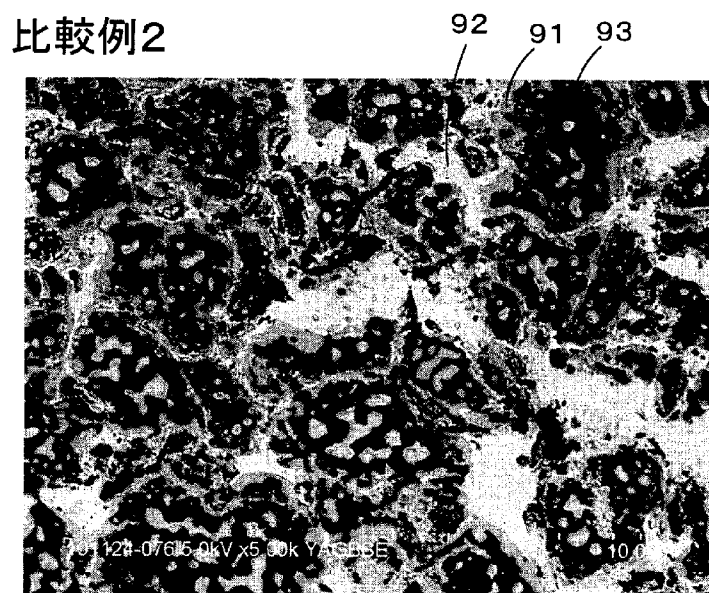


6 μ m

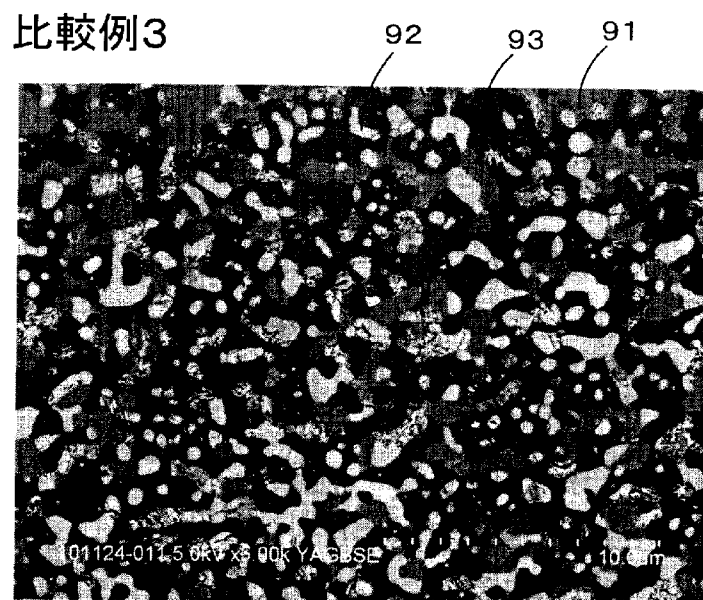
[図12]



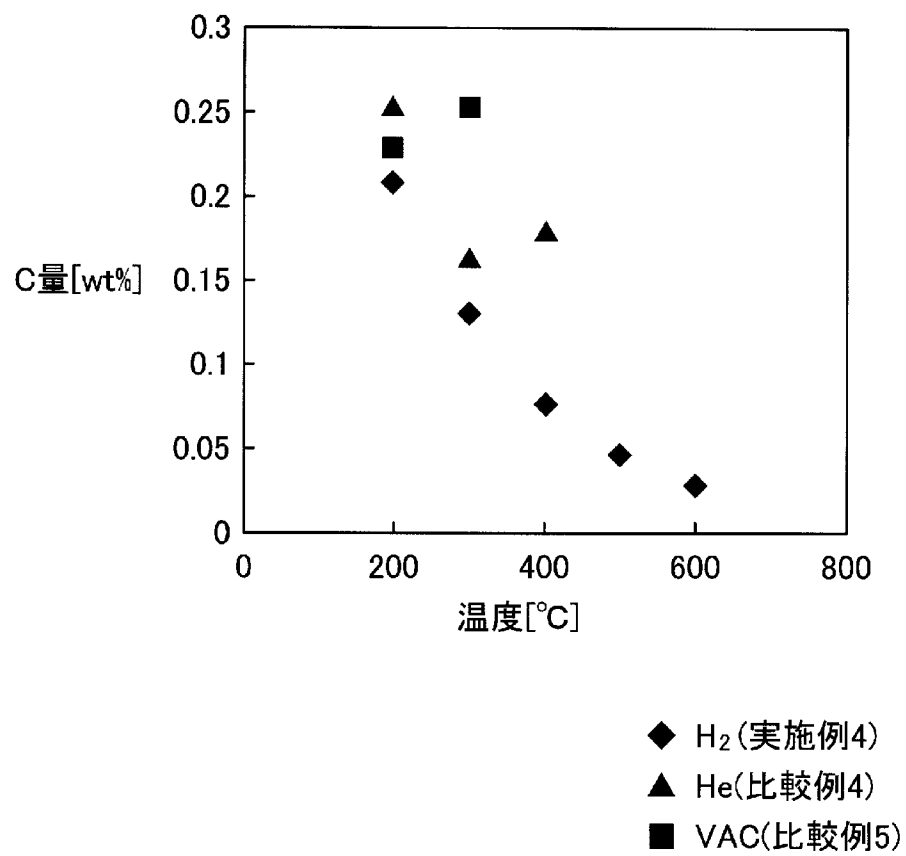
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057572

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F1/08(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B22F3/00(2006.01)i, B22F9/04
(2006.01)i, C22C33/02(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, H01F1/053(2006.01)i,
H01F41/02(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)

H01F1/08, B22F1/02, B22F3/00, B22F9/04, C22C33/02, C22C38/00, H01F1/053,
H01F41/02

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.
Y A	WO 2009/116532 A1 (Nitto Denko Corp.), 24 September 2009 (24.09.2009), claims; paragraphs [0022], [0023] & EP 2254129 A1 & WO 2009/116532 A1	1, 3-7, 9, 10 2, 8
Y A	JP 2005-191187 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 14 July 2005 (14.07.2005), claims; paragraphs [0047] to [0050] (Family: none)	1, 3-7, 9, 10 2, 8
Y A	JP 10-64746 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 06 March 1998 (06.03.1998), paragraphs [0033] to [0038] (Family: none)	1, 3-7, 9, 10 2, 8

☐ 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.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01F1/08(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B22F3/00(2006.01)i, B22F9/04(2006.01)i, C22C33/02(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, H01F1/053(2006.01)i, H01F41/02(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（I P C））

Int.Cl. H01F1/08, B22F1/02, B22F3/00, B22F9/04, C22C33/02, C22C38/00, H01F1/053, H01F41/02

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
Y A	WO 2009/116532 A1（日東電工株式会社）2009.09.24, 請求の範囲, 段落[0022], [0023] & EP 2254129 A1 & WO 2009/116532 A1	1, 3-7, 9, 10 2, 8
Y A	JP 2005-191187 A（日産自動車株式会社）2005.07.14, 【特許請求の範囲】, 段落【0047】－【0050】 (ファミリーなし)	1, 3-7, 9, 10 2, 8

☒ 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

0 2 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 6 5

5 R

4 4 4 3

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
Y 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, 3-7, 9, 10 2, 8