(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5501830号
(P5501830)

(45)発行日　平成26年5月28日(2014.5.28)　(24)登録日　平成26年3月20日(2014.3.20)

(51)Int.Cl.		F I		
H01F 1/08	(2006.01)	H01F	1/08	B
H01F 1/057	(2006.01)	H01F	1/04	H
H01F 41/02	(2006.01)	H01F	41/02	G
C22C 38/00	(2006.01)	C22C	38/00	303D
B22F 9/04	(2006.01)	B22F	9/04	E

請求項の数 7　(全 12 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2010-84125(P2010-84125)
(22)出願日　平成22年3月31日(2010.3.31)
(65)公開番号　特開2011-216705(P2011-216705A)
(43)公開日　平成23年10月27日(2011.10.27)
審査請求日　平成24年11月26日(2012.11.26)

(73)特許権者　000003964
日東電工株式会社
大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号
(74)代理人　110000992
特許業務法人ネクスト
(72)発明者　尾関　出光
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
(72)発明者　久米　克也
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
(72)発明者　平野　敬祐
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】永久磁石及び永久磁石の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
構造式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。）
で表わされる有機金属化合物を磁石原料と共に溶媒中でビーズミルにより粉砕し、前記磁石原料を粉砕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、
粉砕された前記磁石粉末を含む前記溶媒を真空乾燥により乾燥させ、前記溶媒を揮発させることによって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得る工程と、
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加熱することによって粒子表面を再生する工程と、
前記粒子表面が再生された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】
前記粒子表面を再生する工程は、酸素分圧が１０Ｐａ以下の雰囲気において６００℃～１０００℃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に記載の永久磁石。

【請求項３】
前記磁石原料をビーズミルにより粉砕する工程では、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又は請求項２に記載の永久磁石。
【請求項４】
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３のいずれかに記載の永久磁石。
【請求項５】
構造式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。）
で表わされる有機金属化合物を磁石原料と共に溶媒中でビーズミルにより粉砕し、前記磁石原料を粉砕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、
粉砕された前記磁石粉末を含む前記溶媒を真空乾燥により乾燥させ、前記溶媒を揮発させることによって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得る工程と、
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加熱することによって粒子表面を再生する工程と、
前記粒子表面が再生された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６】
前記粒子表面を再生する工程は、酸素分圧が１０Ｐａ以下の雰囲気において６００℃～１０００℃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５に記載の永久磁石の製造方法。
【請求項７】
前記磁石原料をビーズミルにより粉砕する工程では、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５又は請求項６に記載の永久磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】
【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、$Sm_2Fe_{17}N_x$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、先ず原材料を粗粉砕し、ジェットミル（乾式粉砕）や湿式ビーズミル（湿式粉砕）により微粉砕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℃～１１５０℃）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。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【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】
【０００６】
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。具体的には、Ｎｄ系磁石では結晶粒径が０．２μｍ～１．２μｍの範囲にあると、その結晶粒は単磁区となる。従って、磁石原料を粉砕する際には、粒径がその範囲を満たすサイズまで磁石粒子を粉砕する必要がある。尚、単磁区とは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領域をいう。
【０００７】
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、磁石原料を単磁区粒子径（例えば０．２μｍ～１．２μｍ）まで粉砕することが可能となる。
【０００８】
しかしながら、微小な粒径範囲まで粉砕された磁石粒子は、粒子表面に欠陥が存在する。そして、粒子表面に欠陥がある状態で焼結を行うと、焼結後の磁石において結晶粒子表面のアモルファス成分が多くなり、磁場配向度（即ち、残留磁束密度）が低下する問題があった。
【０００９】
また、微小な粒径に微粉砕された磁石原料は、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い問題もあった。更に、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。
【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、粉砕後の磁石粉末を加熱することによって、磁石粒子の表面を再生し、残留磁束密度の向上を図る一方で、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り、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】

【００１１】
前記目的を達成するため本願の請求項１に係る永久磁石は、構造式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。）で表わされる有機金属化合物を磁石原料と共に溶媒中でビーズミルにより粉砕し、前記磁石原料を粉砕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、粉砕された前記磁石粉末を含む前記溶媒を真空乾燥により乾燥させ、前記溶媒を揮発させることによって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得る工程と、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加熱することによって粒子表面を再生する工程と、前記粒子表面が再生された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、請求項２に係る永久磁石は、請求項１に記載の永久磁石において、前記粒子表面を再生する工程は、酸素分圧が１０Ｐａ以下の雰囲気において６００℃～１０００℃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。
【００１３】
また、請求項３に係る永久磁石は、請求項１又は請求項２に記載の永久磁石において、前記磁石原料をビーズミルにより粉砕する工程では、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。
【００１４】
また、請求項４に係る永久磁石は、請求項１乃至請求項３のいずれかに記載の永久磁石において、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、請求項５に係る永久磁石の製造方法は、構造式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。）で表わされる有機金属化合物を磁石原料と共に溶媒中でビーズミルにより粉砕し、前記磁石原料を粉砕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、粉砕された前記磁石粉末を含む前記溶媒を真空乾燥により乾燥させ、前記溶媒を揮発させることによって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得る工程と、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加熱することによって粒子表面を再生する工程と、前記粒子表面が再生された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、前記成形体を焼結する工程と、を有することを特徴とする。
【００１６】
また、請求項６に係る永久磁石の製造方法は、請求項５に記載の永久磁石の製造方法において、前記粒子表面を再生する工程は、酸素分圧が１０Ｐａ以下の雰囲気において６００℃～１０００℃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。
【００１７】
更に、請求項７に係る永久磁石の製造方法は、請求項５又は請求項６に記載の永久磁石の製造方法において、前記磁石原料をビーズミルにより粉砕する工程では、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。
【発明の効果】
【００１８】
前記構成を有する請求項１に記載の永久磁石によれば、永久磁石の製造工程で、粉砕後の磁石粉末を加熱することによって、磁石粒子の表面を再生することができる。その結果、磁石粒子の表面の欠陥を減少させることによって、磁石粒子のアモルファス成分を減少させ、磁場配向時の配向率を向上させることが可能となり、残留磁束密度の向上を図るこ

とができる。その結果、永久磁石の磁気性能を向上させることが可能となる。
また、請求項１に記載の永久磁石によれば、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。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。

【００１９】

また、請求項２に記載の永久磁石によれば、永久磁石の製造工程で、酸素分圧が１０Ｐａ以下の雰囲気において６００℃～１０００℃の温度範囲で磁石粉末を加熱することによって、磁石粒子の表面を適切に再生することができる。

【００２０】

また、請求項３に記載の永久磁石によれば、永久磁石を構成する結晶粒をそれぞれ単磁区構造とすることができる。その結果、永久磁石の磁気性能を大きく向上させることが可能となる。

【００２１】

また、請求項４に記載の永久磁石によれば、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。

【００２２】

また、請求項５に記載の永久磁石の製造方法によれば、粉砕後の磁石粉末を加熱することによって、磁石粒子の表面を再生することができる。その結果、磁石粒子の表面の欠陥を減少させることによって、磁石粒子のアモルファス成分を減少させ、磁場配向時の配向率を向上させることが可能となり、残留磁束密度の向上を図ることができる。その結果、製造される永久磁石の磁気性能を向上させることが可能となる。
更に、請求項５に記載の永久磁石の製造方法によれば、少量の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。

【００２３】

また、請求項６に記載の永久磁石の製造方法によれば、酸素分圧が１０Ｐａ以下の雰囲気において６００℃～１０００℃の温度範囲で磁石粉末を加熱することによって、磁石粒子の表面を適切に再生することができる。

【００２４】

また、請求項７に記載の永久磁石の製造方法によれば、製造される永久磁石を構成する結晶粒をそれぞれ単磁区構造とすることができる。その結果、永久磁石の磁気性能を大きく向上させることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【００２５】

【図１】本発明に係る永久磁石を示した全体図である。
【図２】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】強磁性体の磁区構造を示した模式図である。
【図４】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】本発明に係る永久磁石の製造方法における製造工程を示した説明図である。

【発明を実施するための形態】

【００２６】
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。
【００２７】
［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。
【００２８】
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１１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１２（以下、高融点金属層１２という）を生成することにより、Ｎｂ等をＮｄ結晶粒子１１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１１を拡大して示した図である。尚、高融点金属層１２は、非磁性となることが好ましい。
【００２９】
ここで、本発明ではＮｂ等の置換は、後述のように粉砕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１１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１１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１２を形成する。尚、Ｎｄ結晶粒子１１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１２は例えばＮｂＦｅＢ金属間化合物から構成される。
【００３０】
また、本発明では、特に後述のように磁石原料をビーズミルで湿式粉砕する際に、溶媒中に$M-(OR)_x$（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。）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、ニオブプロポキシド、バナジウムプロポキシドなど）を添加し、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溶媒中で分散させ、Ｎｄ結晶粒子１１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。
【００３１】
ここで、上記$M-(OR)_x$（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。）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。
【００３２】

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。

【００３３】

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１１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。

【００３４】

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（$Nd_2Fe_{14}B$）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αＦｅ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、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等への酸化数の低減を行うことによって、酸素を低減することが可能となる。その結果、焼結時にＮｄが酸素と結び付くことを防止し、αＦｅの析出を抑制することも可能となる。

【００３５】

また、一般的に、焼結後の各Ｎｄ結晶粒子１１が密な状態にあると、各Ｎｄ結晶粒子１１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１１の表面にコーティングされた非磁性の高融点金属層１２によって、Ｎｄ結晶粒子１１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。

【００３６】

また、Ｎｄ結晶粒子１１の表面にコーティングされた高融点金属層１２は、永久磁石１の焼結時においてはＮｄ結晶粒子１１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１２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。

【００３７】

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をもつため、高温ではエネルギ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℃～１１５０℃）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。

【００３８】

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。

【００３９】

また、Ｎｄ結晶粒子１１の粒径Ｄは０．２μｍ～１．２μｍ、好ましくは０．３μｍ程度とすることが望ましい。また、高融点金属層１２の厚さｄが２ｎｍ程度あれば、焼結時の磁石粒子の粒成長を抑制でき、また、焼結後の結晶粒子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１２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。

【００４０】

そして、Ｎｄ結晶粒子１１の粒径Ｄを０．２μｍ～１．２μｍ、好ましくは０．３μｍ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。

【００４１】

尚、高融点金属をＮｄ結晶粒子１１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１１の粒界に対して高融点金属からなる粒１３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１１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。

【００４２】

また、高融点金属層１２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。

【００４３】

［永久磁石の製造方法］

次に、本発明に係る永久磁石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の製造方法における製造工程を示した説明図である。

【００４４】

先ず、化学量論組成に基づく分率のＮｄ－Ｆｅ－Ｂ（Ｎｄ：２６．７ｗｔ％、Ｆｅ（電解鉄）：７２．３ｗｔ％、Ｂ：１．０ｗｔ％）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砕する。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、粗粉砕磁石粉末３１を得る。

【００４５】

次いで、粗粉砕磁石粉末３１をビーズミルによる湿式法で単磁区粒子径（例えば０．２μｍ～１．２μｍ）に微粉砕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、湿式粉砕は磁石粉末０．５ｋｇに対してトルエン４ｋｇを溶媒として用いる。また、湿式粉砕中に磁石粉末に対して、Ｎｂ等を含む有機金属化合物を添加する。それにより、Ｎｂ等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、ニオブプロポキシド、バナジウムプロポキシドなど）を用いる。また、添加する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。また、微粉末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。

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

【００４６】

また、粉砕に用いる溶媒としては、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、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。

【００４７】

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を低酸素雰囲気下において６００℃～１０００℃で数時間（例えば５時間）保持することにより、磁石粉末４３を構成する各磁石粒子の再生を行う。尚、加熱処理中の酸素分圧が１０Ｐａ以下の条件で行うこととする。それによって、磁石粉末４３を構成する各磁石粒子の表面を再生することができ、磁石粒子の表面の欠陥を減少させることが可能となる。

【００４８】

その後、再生処理が行われた磁石粉末４４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。

【００４９】

図３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４４に印加する。印加させる磁場は例えば１ＭＡ／ｍとする。

【００５０】

そして、圧粉成形を行う際には、先ず乾燥した磁石粉末４４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４４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４４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４４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。

【００５１】

次に、圧粉成形により成形された成形体を焼結する焼結処理を行う。焼結処理では、所定の昇温速度で８００℃～１１８０℃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℃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。

【００５２】

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、粗粉砕された磁石粉末を、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とともに溶媒中でビーズミルにより粉砕し、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、乾燥した磁石粉末を低酸素雰囲気下において６００℃～１０００℃で数時間保持することにより、磁石粉末４３を構成する各磁石粒子の再生を行う。更に、再生された磁石粉末を成形し、８００℃～１１８０℃で焼成を行うことによって永久磁石１を製造する。その結果、磁石粒子の表面を再生することによって磁石粒子の表面の欠陥を減少させることが可能となる。それにより、磁石粒子のアモルファス成分を減少させ、磁場配向時の配向率を向上させることが可能となり、残留磁束密度の向上を図ることができる。その結果、永久磁石１の磁気性能を向上させることが可能となる。

また、粒子再生の為の加熱処理では、酸素分圧が１０Ｐａ以下の雰囲気において６００℃～１０００℃の温度範囲で磁石粉末を加熱するので、磁石粒子の表面を適切に再生することができる。

また、ビーズミルによる湿式粉砕時において、磁石粉末に対して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。）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。それにより、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。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。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。

【００５３】

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、磁石粉末の粉砕条件、混練条件、粒子再生の為の加熱条件、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。

【００５４】

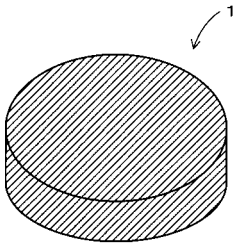
例えば、本実施例では粒子再生の為の加熱条件を、低酸素雰囲気下での直接加熱により行っているが、プラズマ、高周波等の外部エネルギによる加熱により行っても良い。

【符号の説明】

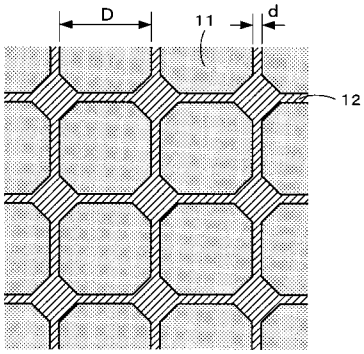
【００５５】

１	永久磁石
１１	Ｎｄ結晶粒子
１２	高融点金属層
１３	高融点金属粒

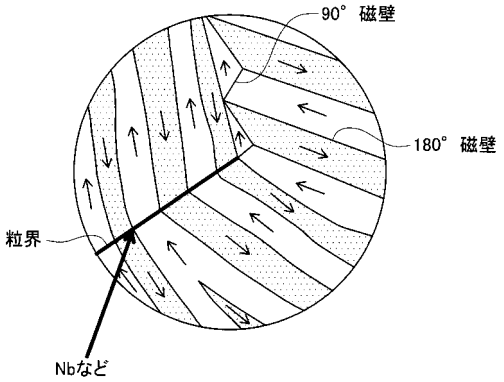
【図１】


1

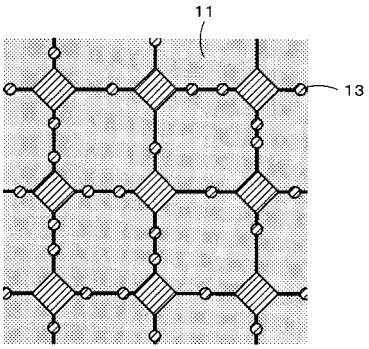
【図２】


D
11
d
12

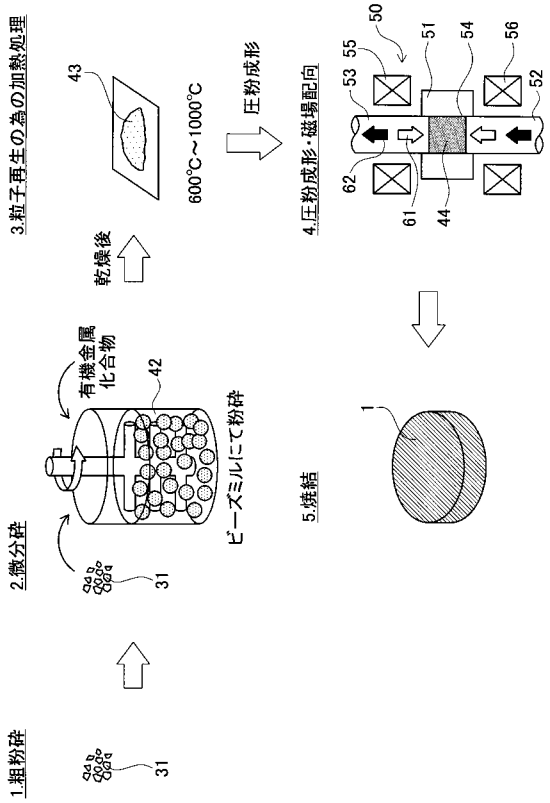
【図３】


90° 磁壁
180° 磁壁
粒界
Nbなど

【図４】


11
13

【図５】


1.粗粉砕
31
2.微分砕
31
有機金属化合物
42
ビーズミルにて粉砕
乾燥後
3.粒子再生の為の加熱処理
43
600℃～1000℃
圧粉成形
4.圧粉成形・磁場配向
50
55
53
51
54
56
52
62
61
44
5.焼結
1

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
C22C	*33/02*	*(2006.01)*	C22C	33/02	J
B22F	*1/02*	*(2006.01)*	B22F	1/02	C
B22F	*1/00*	*(2006.01)*	B22F	1/00	D

(72)発明者 大牟礼 智弘
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
(72)発明者 太白 啓介
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

審査官 塩▲崎▼ 義晃

(56)参考文献 特開２００９－２５９９５５（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１５８２３８（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００９／１２８４５８（WO，Ａ１）
特開平０８－１０４９０１（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１１９６０４（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－１９１１８７（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－２６６０３８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ２２Ｆ １／００－ ８／００
Ｃ２２Ｃ １／０４－ １／０５
５／００－２５／００
２７／００－２８／００
３０／００－３０／０６
３３／０２
３５／００－４５／１０
Ｈ０１Ｆ １／００－ １／１１
１／４０
４１／００－４１／０４
４１／０８－４１／１０