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

特許第3595064号

(P3595064)

(45)発行日　平成16年12月2日(2004.12.2)　(24)登録日　平成16年9月10日(2004.9.10)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
B22F 1/00	B22F	1/00	B
B22F 9/04	B22F	1/00	Y
C22C 38/00	B22F	9/04	E
H01F 1/06	C22C	38/00	303D
	H01F	1/06	A

請求項の数 4　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願平8-93074
(22)出願日　平成8年3月22日(1996.3.22)
(65)公開番号　特開平9-256001
(43)公開日　平成9年9月30日(1997.9.30)
審査請求日　平成15年1月21日(2003.1.21)

(73)特許権者　000183417
株式会社ＮＥＯＭＡＸ
大阪府大阪市中央区北浜４丁目７番１９号
(74)代理人　100075535
弁理士　池条　重信
(74)代理人　100046719
弁理士　押田　良輝
(72)発明者　広沢　哲
大阪府三島郡島本町江川２丁目１５番１７号　住友特殊金属株式会社　山崎製作所内
(72)発明者　上原　稔
大阪府三島郡島本町江川２丁目１５番１７号　住友特殊金属株式会社　山崎製作所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】Ｒ－Ｔ－Ｂ系異方性磁石用合金粉末の製造方法と検査用合金

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

$R_2Fe_{14}B$化合物を主相とする合金を、水素分圧５０Ｐａ以下で７６０℃～８７０℃に昇温した後、１０ｋＰａ～８００ｋＰａの水素ガス圧力とし、１５分～３０時間保持した後、合金の一部をサンプリングポートより取り出し、室温に急冷して合金中に含まれる$R_2Fe_{14}B$相の周りに、α－ＦｅとRH_2からなる周期５０ｎｍ～３００ｎｍ厚さ１００ｎｍ～２０００ｎｍのラメラ組織を介して、Ｒ濃度が１０ａｔ％以下のＦｅリッチ中間段階相（ＩＨ）が存在し、さらにその外側にα－ＦｅとFe_2B相からなる領域が存在する組織となっていることを確認した後、水素分圧を１０ｋＰａ以下に下げて合金中から水素ガスを分離し、直径０．０５μｍ～１μｍの$R_2Fe_{14}B$微結晶からなる異方性集合組織を有する磁石用合金粉末を得るＲ－Ｔ－Ｂ系異方性磁石用合金粉末の製造方法。

【請求項２】

$R_2Fe_{14}B$化合物を主相とする合金を、水素分圧１０ｋＰａ～５００ｋＰａで６００℃～７５０℃の温度範囲を１０℃／分～２００℃／分の昇温速度で通過させ、７６０℃～８７０℃で１５～１２０分保持した後、合金の一部をサンプリングポートより取り出し、室温に急冷して合金中に含まれる$R_2Fe_{14}B$相の周りに、α－ＦｅとRH_2からなる周期５０ｎｍ～３００ｎｍ厚さ１００ｎｍ～２０００ｎｍのラメラ組織を介して、Ｒ濃度が１０ａｔ％以下のＦｅリッチ中間段階相（ＩＨ）が存在し、さらにその外側にα－ＦｅとFe_2B相からなる領域が存在する球状のRH_2とが分散した組織となっていることを確認した後、水素分圧を１０ｋＰａ以下に下げて合金中から水素ガスを分離し、直径０．

０５μｍ～１μｍの$R_2Fe_{14}B$微結晶からなる異方性集合組織を有する磁石用合金粉末を得るＲ－Ｔ－Ｂ系異方性磁石用合金粉末の製造方法。

【請求項３】

請求項１に記載のＲ－Ｔ－Ｂ系異方性磁石用合金粉末の製造方法において組織を確認するための検査用合金であって、$R_2Fe_{14}B$化合物を主相とする合金を、水素分圧５０Ｐａ以下で７６０℃～８７０℃に昇温した後、１０ｋＰａ～８００ｋＰａの水素ガス圧力とし、１５分～６０分保持した後、合金の一部をサンプリングポートより取り出し、室温まで急冷した検査用合金。

【請求項４】

請求項２に記載のＲ－Ｔ－Ｂ系異方性磁石用合金粉末の製造方法において組織を確認するための検査用合金であって、$R_2Fe_{14}B$化合物を主相とする合金を、水素分圧１０ｋＰａ～５００ｋＰａで６００℃～７５０℃の温度範囲を１０℃／分～２００℃／分の昇温速度で通過させ、７６０℃～８７０℃で１５～６０分保持した後、合金の一部をサンプリングポートより取り出し、室温まで急冷した検査用合金。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

この発明は、水素化・再結晶処理によるＲ－Ｔ－Ｂ系異方性ボンド磁石用合金粉末の製造方法に活用可能な新規に知見した検査用合金に係り、該異方性ボンド磁石用合金粉末の製造に際して、新規に知見した該合金粉末の水素化途中の中間段階相を有する検査用合金を製造工程途中で取り出して、$R_2Fe_{14}B$微粒子の生成や異方化の過程を検証しながら、適正な合金相組織に調整することが可能なＲ－Ｔ－Ｂ系異方性磁石用合金粉末の製造方法と検査用合金に関する。

【０００２】

【従来の技術】

Ｒ－Ｔ－（Ｍ）－Ｂ系異方性ボンド磁石粉末の製造方法には、水素化・再結晶処理による製造方法として、例えば特開平１－１３２１０６号公報に開示されている。

すなわち、かかる水素化・再結晶処理法とは、Ｒ－Ｔ－（Ｍ）－Ｂ系原料合金鋳塊または粉末を、H_2ガス雰囲気またはH_2ガスと不活性ガスの混合雰囲気中で温度５００℃～１０００℃に保持して上記合金の鋳塊または粉末にH_2を吸蔵させた後、H_2ガス圧力１３Ｐａ（1×10^{-1}Ｔｏｒｒ）以下の真空雰囲気、又はH_2ガス分圧１３Ｐａ（1×10^{-1}Ｔｏｒｒ）以下の不活性ガス雰囲気になるまで温度５００℃～１０００℃で脱H_2処理し、ついで冷却する工程を言い、該公報には水素化・再結晶処理で得られた粉末を粉砕後に樹脂配合して成形してＲ－Ｔ－Ｂ系異方性ボンド磁石を得ることが開示されている。

【０００３】

また、水素化処理法による種々のヒートパターンが開示され、さらにインゴットの均質化処理を付加することも提案されており、例えば、インゴットを６００℃～１２００℃で均質化して合金粉末をH_2中またはH_2と不活性ガスの混合雰囲気中で５００℃～１０００℃に保持してH_2を吸蔵させ、その後、５００℃～１０００℃で真空脱気して、冷却する方法が提案（特開平２－４９０１号公報）されている。

【０００４】

このような水素化・再結晶処理法で製造されたＲ－Ｔ－Ｂ系合金磁石は、大きな保磁力と磁気異方性を有する。これは上記処理によって、非常に微細な再結晶粒径、実質的には０．１μｍ～１μｍの平均再結晶粒径を持つ組織となり、磁気的には正方晶$R_2Fe_{14}B$系化合物の単磁区臨界粒径に近い結晶粒径となっており、なおかつこれらの極微細結晶がある程度結晶方位を揃えて再結晶しているためである。この結晶方位は原料合金粉末と同じ方位を水素化・再結晶処理後も継承していることが考えられる。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開平１－１３２１０６号公報及び特開平２－４９０１号公報に開示され

る水素化処理法により得られたＲ－Ｔ－（Ｍ）－Ｂ系磁石用合金粉末の磁気的性質は、特に磁化において、原料インゴットの１．２ＭＡ／ｍでの磁化と比較して０．１Ｔ程度低くなる。すなわち、異方化度が処理によって低下してしまうという欠点があった。

【０００６】

また、特開平４－１４１５０２号公報に開示される原料インゴットの粉砕工程を、密閉容器内で水素による合金の自然崩壊で行う方法では、水素粉砕した際に合金中に生成した不安定なRH_{2+X}（０≦Ｘ≦１）が大気中に暴露された時、大気と反応して酸化する傾向が極めて強いため、合金粉末の酸化が回避できず、粉末が酸化すると、それに伴い水素化処理して得た磁石粉末の異方度が低下する傾向があるため、異方化度の向上が望めなかった。

【０００７】

すなわち、水素化・再結晶処理法で製造した粉末を原料とするＲ－Ｔ－Ｂ系ボンド磁石は、処理に用いる合金鋳塊の組織と粉砕方法によって、水素化・再結晶処理法で製造した粉末の磁化が低下してしまうという欠点があった。

【０００８】

従来、水素化・再結晶処理法は、$R_2Fe_{14}B$系化合物相の水素化、相分解、脱水素化、及び再結合の各工程の英語の頭文字を並べて、ＨＤＤＲ処理法と呼ばれており、確かに、Ｒ－Ｔ－（Ｍ）－Ｂ系合金をＨＤＤＲ処理することで異方性磁石粉末が得られるが、本当にＨ．Ｄ．Ｄ．Ｒ．の各工程から成り立つのか、その異方化の機構は未だ明らかにされていないのが現状である。

【０００９】

従って、当該処理の最適化を図り優れた特性のＲ－Ｔ－Ｂ系合金粉末を得ようとする試みは、近年多数の提案がされているが、諸条件を設定してこれを実施して確かめる試行錯誤に近く、処理条件が最適か否かの推定や判断するための指標すらなく、困難を究めている。

【００１０】

この発明は、水素化・再結晶処理法の現状に鑑み、その異方化の機構を明らかにすることを目的とするとともに、当該処理条件の最適化を図ったＲ－Ｔ－（Ｍ）－Ｂ系合金粉末の製造方法の提供を目的とし、また、かかる処理条件等の最適化を図る上で不可欠の指標となり得るものを提供することを目的としている。

【００１１】

【課題を解決するための手段】

発明者らは、水素化・再結晶処理法における合金の異方化の機構を明らかにせんと、水素化された合金組織について、詳細に調査、鋭意検討を加えた結果、水素化された合金内には、水素化時間とともに消失する未知相の中間段階相（Ｉｎｔｅｒｍｅｄｉａｔｅ　Ｈｙｄｒｏｇｅｎａｔｉｏｎ　Ｐｈａｓｅ、以下ＩＨまたはＩＨ相と略称する時がある）があることを知見した。

【００１２】

発明者らが水素化途中の合金内に新規に知見した中間段階相は、Ｒ－Ｔ－（Ｍ）－Ｂ系合金を溶体化後粉砕し、粉末とした後、真空中で昇温し、水素を導入して水素化し、水素化処理中に取出して急冷した検査用合金により確認できるもので、発明者らは、ＮｄＦｅＢ系合金の場合、中間段階の組織は母相と同方位の$Nd_2Fe_{14}B$微粒子やNdH_2を含む粗大なα－Ｆｅ及びFe_2B粒子、α－ＦｅとNdH_2からなるラメラ状組織に加えて、中間段階相が多量に存在するもので、この中間段階相は水素化時間の延長により消失することを知見した。

【００１３】

また、発明者らは、かかる新規な中間段階相について詳細に検討を加えたところ、中間段階相は、$Nd_2Fe_{14}B$と類似構造を持ち、この二者が結晶方位関係を持つもので、ａ軸長が$Nd_2Fe_{14}B$相とほぼ同じでｃ軸長が約１／３の正方晶であり、$Nd_2Fe_{14}B$微粒子生成や異方化の機構と深く関連しており、当該水素化・再結晶処理法の処理条

件等の最適化を図る上で不可欠の指標となり得ることを知見した。

【００１４】

さらに、発明者らは、中間段階相は、水素化による$Nd_2Fe_{14}B$相の未分解領域とラメラ状のNdH_2＋α－Ｆｅ混合組織を挟んで接しており、中間段階相と未分解領域の$Nd_2Fe_{14}B$相とは方位関係を保持するが、ラメラ組織の各相と未分解領域相との方位関係はなく、また、ラメラと反対側でα－ＦｅとFe_2BとNdH_2とからなる領域と接し、ここでは先の未分解領域相と方位関係を保持している$Nd_2Fe_{14}B$相の微結晶を含有していることから、中間段階相は、水素化分解反応のフロンティア部分に存在し、また、水素化・分解反応を完結させると、フロンティアは消滅し、中間段階相もなくなるもので、中間段階相は、次の脱水素工程を経て保磁力と残留磁化の高い異方性の集合組織を得るために必要な条件であることを知見した。

【００１５】

また、発明者らは、中間段階相内部には、必ず格子整合した$Nd_2Fe_{14}B$構造の微結晶相が存在し、球状のNdH_2相も分散していることを高分解能透過型電子顕微鏡により確認した。従って、中間段階相の存在だけを確認することによって、望ましい中間段階組織となっていることを保証できることを知見した。

【００１６】

すなわち、発明者らは、異方性の集合組織を作る工程で最も重要なものは、前記の中間段階相に$R_2Fe_{14}B$相の微結晶を均一に分散させる第一段階であり、中間段階相を取り出して確認することでこれらの現象を検証できることを知見し、この発明を完成した。

【００１７】

【発明の実施の形態】

以下にこの発明による中間段階相の詳細を説明し、その役割について詳述し、さらに、水素化・再結晶処理法の本質について説明する。

Ｒ－Ｆｅ－Ｂ系合金は、鋳造後は$R_2Fe_{14}B$相、RFe_4B_4相（Ｂ濃度が６ａｔ％を超える場合のみ）、α－Ｆｅ相、Ｒリッチ相、Ｍ－Ｂ相（Ｍを添加した場合に限る）、などからなる。これに均質化熱処理を施すと、α－Ｆｅ相の体積比率は減少するが、相の構成自体は変化しない。均質化した合金を水素雰囲気中、８５０℃前後で保持すると、$R_2Fe_{14}B$相に水素が固溶した相が出現するが、この相は熱力学的には準安定相であり、中間段階相に変態する。

【００１８】

この中間段階相は、水素化初期の試料を油中に焼き入れることにより室温に取り出すことができ、発明者らが初めて発見したものである。

その構造は正方晶と考えられ、ａ軸は$R_2Fe_{14}B$と同じ、ｃ軸は$R_2Fe_{14}B$相の３分の１である。組成は、Ｒ含有量が$R_2Fe_{14}B$相よりも低く、分析結果では０．５から３ａｔ％の程度である。これに対し、Ｆｅ＋Ｃｏは９０％以上になっている。

中間段階相は、ＲとＦｅとＣｏとＢとＭを含み、その組成を原子比率で表すとき、

Ｒ：　０．０１～１０％、Ｆｅ＋Ｃｏ：　７０～９９％、Ｍ：　０．０１～１０％、Ｂ：　残部である。

【００１９】

この中間段階相は、内部に格子整合した$R_2Fe_{14}B$相の微結晶を内在させており、多くの場合、数個の$R_2Fe_{14}B$微結晶と球状のRH_2微結晶を含む。中間段階相は水素化による分解がまだ起こっていない$R_2Fe_{14}B$相の未分解領域とラメラ状のRH_2＋α－Ｆｅ混合組織を挟んで接している。中間段階相と未分解領域の$R_2Fe_{14}B$相とは方位関係を保持しており、ｃ軸方向が一致している。ラメラ組織の内部には$R_2Fe_{14}B$微結晶は見つかっておらず、ラメラ組織の各相と未分解領域の$R_2Fe_{14}B$相との方位関係はない。中間段階相はラメラ組織と反対側にはα－ＦｅとFe_2BとRH_2とからなる領域と接しており、α－Ｆｅ相とFe_2B相からなる部分は未分解領域のと$R_2Fe_{14}B$相と方位関係を保持している$R_2Fe_{14}B$相の微結晶を含有している。

【００２０】

これらのことから、水素化初期の反応は水素が合金表面から内部に向かって拡散するに従い、水素を固溶した$R_2Fe_{14}B$相がまずRに富んだ中間段階相に変態すると考えられる。この時、部分的にCo＋M元素の比率が高い領域が組成の熱揺らぎにより形成され、その領域で$R_2Fe_{14}B$微結晶が変態せずに取り残され、Rに富んだ中間段階相からRが排出されてRH_2が球状粒子となって析出し、ついで中間段階相がα－FeとFe$_2$B相とに分解すると考えられる。

【００２１】

中間段階相はこのようにして水素化分解反応のフロンティア部分に存在し、合金全体が水素化・分解反応を完了するまでは水素ガス中で焼き入れることにより、室温にクウェンチして観察することができる。

【００２２】

クウェンチ過程で、未分解領域と中間段階相との境界部分は中間段階相中のR含有量が高いために不安定となり、α－Fe とRH_2とのラメラ組織に分解してしまうと考えられる。

あるいは、別の考え方として、分解反応のフロンティアに近い未分解の$R_2Fe_{14}B$相の水素含有量が室温付近の平衡水素含有量よりも高くなっているので、冷却過程でこの部分が分解し、RH_2とα－Feとのラメラ組織に変態するとも考えられる。水素化・分解反応を完結させると、フロンティアは消滅し、中間段階相もなくなる。

中間段階相を完全に分解させてしまうことは、次の脱水素工程を経て保磁力と残留磁化の高い異方性の集合組織を得るために必要な条件である。

【００２３】

次に、脱水素工程に移る。水素ガスの圧力をRH_2の平衡水素圧力よりも低くすると、RH_2が水素を放出し、金属Rが生成する。この状態は不安定であり、すぐに周囲の相と反応して、$R_2Fe_{14}B$相が形成される。この時、組織中に微細に分散した$R_2Fe_{14}B$微結晶が核となって結晶粒成長が進行するため、微細で方位が揃った$R_2Fe_{14}B$の集合組織が形成される。

【００２４】

未分解領域の$R_2Fe_{14}B$が中間段階相を経ずに直接α－Fe＋RH_2＋Fe$_2$B＋$R_2Fe_{14}B$に分解するのであれば、分解前に$R_2Fe_{14}B$相中にRおよびBなど構成元素の大きな組成変動が生じなければならず、それらの中に$R_2Fe_{14}B$が組織中に均質に取り残された組織を作りうるメカニズムが存在しないため、最終製品において均質な異方性の集合組織を得ることができなくなり、等方性の組織となるか、または保磁力とHkの低い、異方性磁石としては低特性の合金組織となる。

【００２５】

したがって、中間段階相の役割は、

（１）もとの$R_2Fe_{14}B$相の方位関係をそのまま受け継ぐマトリックス相として機能する。

（２）もとの方位を保った$R_2Fe_{14}B$微結晶が均質に分散した状態が維持されることを助ける。

【００２６】

以上に詳述したごとく、例えば、異方性Nd－Fe－B磁性合金を得る手段としてのHDDR工程は、従来考えられていたような水素化・分解と脱水素・再結合という２段階の工程ではなく、（１）中間段階相中に格子整合した$Nd_2Fe_{14}B$微結晶を作る工程、（２）中間段階相を完全に分解させる工程、（３）脱水素してもとの方位を持った無数の$Nd_2Fe_{14}B$結晶からなる集合組織を作る工程の３段階からなっているといえる。

従って、異方性の集合組織を作る工程で最も本質的なのは、中間段階相中に$Nd_2Fe_{14}B$相の微結晶を均一に分散させる第一段階であるといえる。

【００２７】

以下に、中間段階相の利用方法について説明する。

まず、水素化・分解反応のごく初期段階において、合金の一部分を炉外に取り出して走査

型電子顕微鏡などで観察することにより、水素化が正しい条件で行われているか否かを判定できる。

【００２８】

すなわち、異方性集合組織を得るためには、もとの方位を記憶しているＲ$_2$Ｆｅ$_{14}$Ｂ微結晶が均質に分散した水素化組織を形成させることが必須であるが、この微結晶を観察するには加速電圧３００ｋＶ～４００ｋＶ程度の高性能な超高分解能の透過型電子顕微鏡が必要で、しかも、試料の方位を例えばＲ$_2$Ｆｅ$_{14}$Ｂのｃ軸と電子線の方向が平行になるよう調節しないと観察できない。しかし、中間段階相（ＩＨ）の中には、このようなＲ$_2$Ｆｅ$_{14}$Ｂ微結晶が均質に分散しているのであるから、ＩＨ相の存在を確認すれば事足りる。中間段階相は数百ｎｍの大きさがあり、走査型電子顕微鏡で観察可能であり、方位を合わせることも不必要である。従って、判定に要する時間を大幅に削減できる。

【００２９】

また、中間段階相の利用方法として、水素化・分解反応が完了すると中間段階相は全てが分解しているので、水素化・分解反応工程の終了点の判定に中間段階相の存在が認められないという条件を用いることができる。

【００３０】

以下に、上述のこの発明による中間段階相を利用した種々の製造方法、調整方法、手法などを説明する。以下、ＲにＮｄを用いた例で説明する。

まず、異方性集合組織を有するＮｄ－Ｔ－Ｂ系異方性磁石用合金の微細組織調整法として、

（１）Ｎｄ$_2$Ｆｅ$_{14}$Ｂ化合物を主相とする合金を水素雰囲気中で熱処理し、合金中に含まれるＮｄ$_2$Ｆｅ$_{14}$Ｂ相を、ａ軸がもとのＮｄ$_2$Ｆｅ$_{14}$Ｂ相と同じでｃ軸が３分の１でかつもとのＮｄ$_2$Ｆｅ$_{14}$Ｂ相とｃ軸の方位を同じくする正方晶構造の中間段階相と、未分解のＮｄ$_2$Ｆｅ$_{14}$Ｂ相と、ＮｄＨ$_2$相と、α－Ｆｅと、Ｆｅ$_2$Ｂとの５相混合組織に分解する工程、

（２）水素ガス中で熱処理することにより中間段階相をさらにα－ＦｅとＦｅ$_2$Ｂとに分解させ、中間段階相の体積比率を５％以下にすることにより、もとの合金中に存在したＮｄ$_2$Ｆｅ$_{14}$Ｂ相の部分を実質的に未分解Ｎｄ$_2$Ｆｅ$_{14}$Ｂとα－ＦｅとＮｄＨ$_2$とＦｅ$_2$Ｂとの４相組織とする工程、

（３）水素ガス分圧を１０ｋＰａ以下に下げて熱処理し、体積比率で９５％以上をＮｄ$_2$Ｆｅ$_{14}$Ｂ相に再結合させる工程、

（４）室温まで冷却し、大気中に取り出す工程、

からなる製造方法がある。

【００３１】

また、上述の微細組織調整法において、工程（１）で、中間段階相がそれと格子整合した未分解のＮｄ$_2$Ｆｅ$_{14}$Ｂ相の微結晶をその中に多数分散して含有するマトリックスとなっているミクロ組織を作ることを特徴とする製造方法がある。具体的には、下記のａ，ｂ工程からなる。

（ａ）水素分圧５０Ｐａ以下で７６０℃～８７０℃に昇温した後、１０ｋＰａ～１０００ｋＰａの水素ガス圧力とし、１５分～２時間保持する。

（ｂ）水素分圧１０ｋＰａ～５００ｋＰａで６００℃～７５０℃の温度範囲を１０℃／分～２００℃／分の昇温速度で通過させ、７６０℃～８７０℃で１５～２時間保持する。

【００３２】

上記の微細組織調整法において、温度範囲は７６０℃～９００℃。時間は１５分～６時間の条件で、工程（２）を工程（１）よりも高い水素分圧下（最高１００ｋＰａ）で行い、中間段階相の分解を促進する製造方法も有用である。

【００３３】

別のＮｄ－Ｔ－Ｂ系異方性磁石用合金の微細組織調整法として、

（１）Ｎｄ$_2$Ｆｅ$_{14}$Ｂ化合物を主相とする合金を水素ガス中で熱処理し、合金中に含まれるＮｄ$_2$Ｆｅ$_{14}$Ｂ相から、ａ軸がもとのＮｄ$_2$Ｆｅ$_{14}$Ｂ相と同じでｃ軸が３分の１

でかつもとの$Nd_2Fe_{14}B$相とｃ　軸の方位を同じくする正方晶相（ＩＨ）の中に格子が整合した直径５ｎｍ～１００ｎｍの$Nd_2Fe_{14}B$相微結晶と球状のNdH_2とが分散した組織とする工程、
（２）水素ガス中で熱処理することにより前記正方晶相（ＩＨ）をさらにα－ＦｅとFe_2Bとに分解させ、正方晶相（ＩＨ）の体積比率を５％以下にすることにより、もとの合金中に存在した$Nd_2Fe_{14}B$相の部分を実質的に$Nd_2Fe_{14}B$微結晶がα－ＦｅとFe_2B相中に微細に分散した部分とNdH_2からなる組織とする工程、
（３）水素ガス分圧を１０ｋＰａ以下に下げて熱処理し、体積比率で９５％以上を$Nd_2Fe_{14}B$相に再結合させる工程、
（４）室温まで冷却し、大気中に取り出す工程、
からなる製造方法がある。

【００３４】
さらに、Ｎｄ－Ｔ－Ｂ系異方性磁石用合金の微細組織調整法として、
（１）$Nd_2Fe_{14}B$化合物を主相とする合金を水素ガス中で熱処理し、合金中に含まれる$Nd_2Fe_{14}B$相の周りに、ａ軸がもとの$Nd_2Fe_{14}B$相と同じでｃ軸が３分の１でかつもとの$Nd_2Fe_{14}B$相とｃ　軸の方位を同じくする正方晶相（ＩＨ）の中に格子が整合した直径５ｎｍ～１００ｎｍの$Nd_2Fe_{14}B$相微結晶と球状のNdH_2とが分散した組織を形成する工程、
（２）水素ガス中で熱処理する事によりＩＨ相に取り囲まれた直径１２０ｎｍ以上の$Nd_2Fe_{14}B$相の領域を体積比率で合金の５％以下とする工程、
（３）水素ガス中で熱処理することによりＩＨをさらにα－ＦｅとFe_2Bとに分解させ、ＩＨの体積比率を合計で５％以下にすることにより、もとの合金中に存在した$Nd_2Fe_{14}B$相の部分を実質的に$Nd_2Fe_{14}B$微結晶がα－ＦｅとFe_2B相中に微細に分散した部分とNdH_2からなる組織とする工程、
（４）水素ガス分圧を１０ｋＰａ以下に下げて熱処理し、体積比率で９５％以上を$Nd_2Fe_{14}B$相に再結合させる工程、
（５）室温まで冷却し、大気中に取り出す工程、
からなる製造方法がある。

【００３５】
水素中熱処理工程を開始するにあたり、開始点では、合金の大部分は未分解の$Nd_2Fe_{14}B$相になっていることが異方性集合組織を最終的に得るために必須である。
従って、熱処理温度までの昇温工程には次の注意が必要である。すなわち、６００℃～７５０℃の温度域では、１００Ｐａ以上の水素ガス圧力下では$Nd_2Fe_{14}B$相は安定ではなく、Fe_2BとNdH_2とα－Ｆｅに完全に分解する傾向にある。そこで、この温度域を$Nd_2Fe_{14}B$を分解せずに昇温するための方法として、次の２つのプロセスが提案できる。
（１）水素圧力を５０Ｐａ以下にする。（この場合、水素ガスは７６０℃以上に合金温度が到達した後に系内に導入される。）
（２）昇温速度を充分早くする。（この際、最低１０℃／ｍｉｎ以上が必要である。上限は設備の能力と合金の総熱容量のバランスにより定まり、通常２００℃／ｍｉｎ以上は困難であるし、意味がない。）

【００３６】
よって、$Nd_2Fe_{14}B$微結晶からなる集合組織を得る異方性ハード磁性合金組織の調整方法として、
水素分圧５０Ｐａ以下で７６０℃～８７０℃に昇温した後、１０ｋＰａ～８００ｋＰａの水素ガス圧力とし、１５分～３０時間保持した後、合金の一部をサンプリングポートより取り出し、合金中に含まれる$Nd_2Fe_{14}B$相の周りに、α－ＦｅとNdH_2からなる周期５０ｎｍ～３００ｎｍ厚さ１００ｎｍ～２０００ｎｍのラメラ組織を介して、ａ軸がもとの$Nd_2Fe_{14}B$相と同じでｃ　軸が３分の１でかつもとの$Nd_2Fe_{14}B$相とｃ　軸の方位を同じくする正方晶相（ＩＨ）と中に格子が整合した直径５ｎｍ～１００ｎ

mの$Nd_2Fe_{14}B$相微結晶と球状のNdH_2とが分散した組織となっていることを確認した後、水素分圧を１０ｋＰａ以下に下げて合金中から水素ガスを分離し、直径０．０５μｍ～１μｍの$Nd_2Fe_{14}B$微結晶からなる集合組織を得る方法がある。

【００３７】

さらに、別の$Nd_2Fe_{14}B$微結晶からなる集合組織を得る異方性ハード磁性合金組織の調整方法として、

水素分圧１０ｋＰａ～５００ｋＰａで６００℃～７５０℃の温度範囲を１０℃／分～２００℃／分の昇温速度で通過させ、７６０℃～８７０℃で１５～６０分保持した後、合金の一部をサンプリングポートより取り出し、合金中に含まれる$Nd_2Fe_{14}B$相の周りに、α－ＦｅとNdH_2からなる周期５０ｎｍ～３００ｎｍ厚さ１００ｎｍ～２０００ｎｍのラメラ組織を介して、ａ軸がもとの$Nd_2Fe_{14}B$相と同じでｃ　軸が３分の１でかつもとの$Nd_2Fe_{14}B$相とｃ　軸の方位を同じくする正方晶相（ＩＨ）と中に格子が整合した直径５ｎｍ～１００ｎｍの$Nd_2Fe_{14}B$相微結晶と球状のNdH_2とが分散した組織となっていることを確認した後、水素分圧を１０ｋＰａ以下に下げて合金中から水素ガスを分離し、直径０．０５μｍ～１μｍの$Nd_2Fe_{14}B$微結晶からなる集合組織を得る方法がある。

【００３８】

この発明のＲ－Ｔ－Ｂ系異方性磁石用合金粉末の製造方法において、$R_2Fe_{14}B$化合物を主相とする合金の組成としては、Ｒ：１０～２０ａｔ％、Ｔ：６７～８５ａｔ％、Ｂ：４～１０ａｔ％、Ｍ：１０ａｔ％以下を主成分とする合金が好ましい。

この発明に使用する原料合金に用いるＲすなわち希土類元素は、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｓｍ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、Ｌｕが包括され、このうち少なくとも１種以上で、Ｐｒ、Ｎｄのうち少なくとも１種または２種をＲのうち５０ａｔ％以上含有する必要がある。Ｒの５０ａｔ％以上をＰｒ、Ｎｄの１種または２種とするのは５０ａｔ％未満では充分な磁化が得られないためである。

【００３９】

Ｒは、１０ａｔ％未満ではα－Ｆｅ相の析出により保磁力が低下し、また２０ａｔ％を超えると、目的とする正方晶$Nd_2Fe_{14}B$型化合物以外に、Ｒリッチの第２相が多く析出し、この第２相が多すぎると合金の磁化が低下する。従ってＲの範囲は１０～２０ａｔ％とする

【００４０】

Ｔは鉄族元素であって、Ｆｅ、Ｃｏを包含する。Ｔは、６７ａｔ％未満では低保磁力、低磁化の第２相が析出して磁気的特性が低下し、８５ａｔ％を超えるとα－Ｆｅ相の析出により保磁力、角型性が低下するため、６７～８５ａｔ％とする。

また、Ｆｅのみでも必要な磁気的性質は得られるが、Ｃｏの添加は、キュリー温度の向上、すなわち耐熱性の向上に有用であり、必要に応じて添加できる。ＦｅとＣｏの原子比において、Ｆｅが５０％以下となると$Nd_2Fe_{14}B$型化合物の飽和磁化そのものの減少量が大きくなってしまうため、Ｔのうち原子比でＦｅを５０％以上とした。

【００４１】

Ｂは、正方晶$Nd_2Fe_{14}B$型結晶構造を安定して析出させるためには必須である。添加量は、４ａｔ％以下ではR_2T_{17}相が析出して保磁力を低下させ、また減磁曲線の角型性が著しく損なわれる。また、１０ａｔ％を超えて添加した場合は、磁化の小さい第２相が析出して粉末の磁化を低下させる。従って、Ｂは、４～１０ａｔ％とした。

【００４２】

また、このほかの添加元素としては、水素化・再結晶処理後も磁気特性を向上させる目的で異方性とするには水素化時に母相の分解反応を完全に終了させずに、母相、すなわち$R_2T_{14}B$相を安定化して故意に残存させるのに有効な元素が望まれる。特に顕著な効果を持つものとして、Ａｌ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｇａ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗがある。

前記添加元素は、全く添加しなくてもよいが、添加する場合は１０ａｔ％を超えると強磁

性でない第２相が析出して磁化を低下させるため、添加量は１０ａｔ％以下とする。
【００４３】
この発明において、中間段階相を得る方法としては、合金全体が水素化・分解反応を完了するまでは水素ガス中で焼き入れることにより、室温にクウェンチして観察することができる。急冷方法と好ましい条件としては、
（ａ）水素ガス圧力を水素化時と同一に保持したまま、合金の一部（好ましくは重量１０ｇ以下）を１０℃～６０℃の油中に焼き入れする方法、
（ｂ）別チャンバー中に合金の一部を移した後、水素ガスジェット中で急冷する方法、
（ｃ）別チャンバー中に合金の一部を移した後、ヘリウムガスジェット中で急冷する方法、などがある。この時の冷却速度は１０℃／ｍｉｎ以上、好ましくは１００℃／ｍｉｎ以上が適している。
【００４４】
【実施例】
実施例１
$Nd_{13}Fe_{62.2}Co_{10.8}B_{8.9}Ga_1Zr_{0.1}$合金を溶体化した後、粉砕して粗粉砕粉とした。この粉末を１Ｐａ以下の真空中で８５０℃まで昇温後、純度９９．９９９９％以上のH_2ガスを導入した１００ｋＰａのH_2雰囲気で、種々の時間水素化し、取り出した試料を油中に焼き入れることにより室温まで急冷し、検査用合金を得た。得られた合金を電子線が透過する厚さにまで加工し、加速電圧３００ｋｖ～４００ｋｖで透過型電子顕微鏡を用いて観察した。
【００４５】
上記により得られた試料の透過型電子顕微鏡観察結果の模式図を図１に示す。３０～６０分水素化した試料内には、残存$Nd_2Fe_{14}B$相（母相）と同方位の$Nd_2Fe_{14}B$微粒子や、NdH_2を含む粗大なα－Ｆｅ及びFe_2B粒子、α－ＦｅとNdH_2からなるラメラ状組織に加えて、未知相が多量に残存することが分かった。また、この未知相は水素化時間の延長により消失することが分かった。従って、この未知相を中間段階相（ＩＨ：Ｉｎｔｅｒｍｅｄｉａｔｅ　Ｈｙｄｒｏｇｅｎａｔｉｏｎ　Ｐｈａｓｅ）と称することとした。
【００４６】
図２は、実施例１の検査用合金の中間段階相（ＩＨ）と残存母相からの電子線回折像写真であり、母合金のｃ軸方向と平行に電子線を入射した場合を示す。中間段階相は、$Nd_2Fe_{14}B$と類似構造を持ち、この二者が結晶方位関係を持つことがわかる。
【００４７】
また、図３は、母合金のｃ軸方向と垂直に電子線を入射した場合の電子線回折像写真を示し、Ａは残存$Nd_2Fe_{14}B$微結晶、Ｂは中間段階相を示す。図３より、Ｃ軸方向の回折スポットの周期が、中間段階相では$Nd_2Fe_{14}B$相の３倍になっており、実空間では中間段階相のｃ軸の長さが$Nd_2Fe_{14}B$相の３分の１であることが分かる。
これらより、ＩＨの構造は、ａ軸長が$Nd_2Fe_{14}B$とほぼ同じで、ｃ軸長が約１／３の正方晶であると判断される。なお、図中では、両者の回折の消滅則の違いにより、ａ軸長が異なっているように見えている。
【００４８】
図４は、実施例１の検査用合金において、中間段階相中に存在する$Nd_2Fe_{14}B$微結晶を示す超高分解能透過型電子顕微鏡写真である。図４より、二つの相の格子が整合していることが分かる。
【００４９】
図５は、実施例１の検査用合金において、中間段階相が、α－ＦｅとFe_2Bに分解した後のα－Ｆｅ中に存在する$Nd_2Fe_{14}B$微結晶を示す超高分解能透過型電子顕微鏡写真である。また、$Nd_2Fe_{14}B$微結晶の電子線回折像写真を併せて写し込んである。
【００５０】
図６は、実施例１の検査用合金において、中間段階相が、α－ＦｅとFe_2Bに分解した

後の、Fe_2Bに存在する$Nd_2Fe_{14}B$微結晶を示す超高分解能透過型電子顕微鏡写真である。また、Fe_2Bに存在する$Nd_2Fe_{14}B$微結晶の電子線回折像写真を併せて写し込んである。

【００５１】

図７は、実施例１の検査用合金の組織の一部を示す超高分解能透過型電子顕微鏡写真である。背景の大部分は中間段階相（ＩＨ）で、そのほか、写真左にラメラ組織（ｌ）とα－Ｆｅ（ｆ）、及び中間段階相中に分散した直径１００～２００ｎｍの球状NdH_2（ｎｈ）と数ｎｍの残存$Nd_2Fe_{14}B$微結晶（ｎｆ）が認められる。なお、図６は、合金の組織において、分解した部分のみを撮影したものなので、未分解の$Nd_2Fe_{14}B$相（母相）は写っていない。

【００５２】

以上の結果から、中間段階相の構造は正方晶と考えられ、ａ軸は$Nd_2Fe_{14}B$と同じ、ｃ軸は$Nd_2Fe_{14}B$相の３分の１である。組成はＮｄ含有量が$Nd_2Fe_{14}B$相よりも低く、分析結果では０．５から３ａｔ％の程度である。これに対し、Ｆｅ＋Ｃｏは９０％以上になっている。ただし、Ｂの分析ができていないので正しい百分率にはなっていない。

【００５３】

実施例２

高周波誘導溶解法によって溶製して得られた表１の組成Ｎｏ．１～４の鋳塊を、１１００℃、２４時間、Ａｒ雰囲気中で焼鈍し、この鋳塊を３００μｍ以下まで粗粉砕した。

粗粉砕粉を圧力容器中に入れ、１Ｐａ以下にまで真空排気した。その後、純度９９．９９％以上の水素ガスを導入して容器内の圧力を水素分圧５０Ｐａ以下となし、７６０℃～８７０℃に昇温した後、１０ｋＰａ～８００ｋＰａの水素ガス圧力とし、１５分～３０分間保持した後、合金の一部をサンプリングポートより取り出し、油中に焼き入れ、急冷して検査用合金を得た。得られた合金をＥＤＸ機能付き走査型電子顕微鏡を用いて検査した。

【００５４】

検査用合金中に含まれる$Nd_2Fe_{14}B$相の周りに、α－ＦｅとNdH_2からなる周期５０ｎｍ～３００ｎｍ厚さ１００ｎｍ～２０００ｎｍのラメラ組織を介して、Ｎｄ含有１０ａｔ％以下の広範囲のＮｄ－Ｆｅ－Ｃｏ－Ｇａ相（Ｂは本方法で判別できない）が存在し、さらに、ラメラ組織とは反対側にＦｅ－Ｃｏ合金相、および軽元素を多く含むことから、Fe_2B相と判別される相との粒子（３００ｎｍ～８００ｎｍ）が存在する組織であることを確認した。

【００５５】

その後、水素分圧を１０ｋＰａ以下に下げて合金中から水素ガスを分離し、直径０．０５μｍ～１μｍの$Nd_2Fe_{14}B$微結晶からなる集合組織を得る異方性ハード磁性合金組織に調整した。

【００５６】

実施例３

高周波誘導溶解法によって溶製して得られた表１の組成Ｎｏ．１の鋳塊を、１１００℃、２４時間、Ａｒ雰囲気中で焼鈍し、この鋳塊を３００μｍ以下まで粗粉砕した。

粗粉砕粉を圧力容器中に入れ、１Ｐａ以下にまで真空排気した。その後、純度９９．９９％以上の水素ガスを導入して容器内の圧力を水素分圧１３０ｋＰａで６００℃～７５０℃の温度範囲を２０℃／ｍｉｎの昇温速度で通過させ、８５０℃で３０分保持した後、サンプリングポートより取り出し、急冷して検査用合金を得た。得られた合金をＥＤＸ機能付き走査型電子顕微鏡で検査した。

【００５７】

検査用合金中に含まれる$Nd_2Fe_{14}B$相の周りに、α－ＦｅとNdH_2からなる周期５０ｎｍ～３００ｎｍ厚さ１００ｎｍ～２０００ｎｍのラメラ組織を介して、Ｎｄ含有１０ａｔ％以下の広範囲のＮｄ－Ｆｅ－Ｃｏ－Ｇａ相（Ｂは本方法で判別できない）が存在

し、さらに、ラメラ組織とは反対側にＦｅ－Ｃｏ合金相、および軽元素を多く含むことから、Fe_2B相と判別される相との粒子（３００ｎｍ～８００ｎｍ）が存在する組織であることを確認した。

【００５８】

その後、水素分圧を１０ｋＰａ以下に下げて合金中から水素ガスを分離し、直径０．０５μｍ～１μｍの$Nd_2Fe_{14}B$微結晶からなる集合組織を得た。

【００５９】

実施例４

高周波誘導溶解法によって溶製して得られた表１の組成Ｎｏ．４の鋳塊を、１１００℃、２４時間、Ａｒ雰囲気中で焼鈍し、この鋳塊を３００μｍ以下まで粗粉砕した。

粗粉砕粉を圧力容器中に入れ、１Ｐａ以下にまで真空排気した。その後、純度９９．９９％以上の水素ガスを導入して容器内の圧力を水素分圧５０Ｐａ以下となし、８５０℃に昇温した後、１３０ｋＰａの水素ガス圧力とし、３０分保持した。その結果、組織は、ａ軸がもとの$Nd_2Fe_{14}B$相と同じでｃ軸が３分の１でかつもとの$Nd_2Fe_{14}B$相とｃ軸の方位を同じくする正方晶構造の中間段階相（ＩＨ）と、未分解の$Nd_2Fe_{14}B$相と、NdH_2相と、α－Ｆｅと、Fe_2Bとの５相混合組織に分解された。（中間段階相がそれと格子整合した未分解の$Nd_2Fe_{14}B$相の微結晶をその中に多数分散して含有するマトリックスとなっているミクロ組織が得られた。）

【００６０】

次いで、前記工程より高い水素分圧１８０ｋＰａで８５０℃～８７５℃の温度範囲で２時間保持した。その結果、中間段階相をさらにα－ＦｅとFe_2Bとに分解させ、その体積比率を５％以下にすることにより、もとの合金中に存在した$Nd_2Fe_{14}B$相の部分を実質的に未分解$Nd_2Fe_{14}B$とα－ＦｅとNdH_2とFe_2Bとの４相組織が得られた。

【００６１】

さらに、水素ガス分圧を１０ｋＰａ以下に下げて８２５℃×１時間の条件で、熱処理し、その後、平均冷却速度１３℃／ｍｉｎの条件で、室温まで冷却し、大気中に取り出したところ、体積比率で９５％以上が$Nd_2Fe_{14}B$相に再結合していた。

【００６２】

実施例５

高周波誘導溶解法によって溶製して得られた表１の組成Ｎｏ．４の鋳塊を、１１００℃、２４時間、Ａｒ雰囲気中で焼鈍した。この鋳塊を圧力容器中に入れ、１Ｐａ以下にまで真空排気した。その後、純度９９．９９９％以上の水素ガスを導入して容器内の圧力を２００ｋＰａとし、１０時間、１００℃で保持した。得られた粗粉砕粉を、容器内の圧力を水素分圧９０ｋＰａで６００℃～７５０℃の温度範囲を１５℃／分の昇温速度で通過させ、８３０℃で４５分保持した。

その結果、組織は、正方晶相の中間段階相と中に格子が整合した直径５ｎｍ～１００ｎｍの$Nd_2Fe_{14}B$相微結晶と球状のNdH_2とが分散した組織であった。

【００６３】

次いで、前記工程より高い水素分圧１５０ｋＰａで８２５℃～８５０℃の温度範囲で３時間保持した。その結果、中間段階相がα－ＦｅとFe_2Bとに分解して体積比率が５％以下となり、もとの合金中に存在した$Nd_2Fe_{14}B$相の部分が実質的に$Nd_2Fe_{14}B$微結晶がα－ＦｅとFe_2B相中に微細に分散した部分とNdH_2からなる組織となった。

【００６４】

さらに、水素ガス分圧を１０ｋＰａ以下に下げて８２５℃～８５０℃の条件で、熱処理し、その後、平均冷却速度５℃／ｍｉｎの条件で、室温まで冷却し、大気中に取り出したところ、体積比率で９５％以上が$Nd_2Fe_{14}B$相に再結合していた。

【００６５】

実施例６

高周波誘導溶解法によって溶製して得られた表１の組成Ｎｏ．４の鋳塊を、１１００℃、２４時間、Ａｒ雰囲気中で焼鈍した。この鋳塊を圧力容器中に入れ、１Ｐａ以下にまで真空排気した。その後、純度９９．９９９％以上の水素ガスを導入して容器内の圧力を２００ｋＰａとし、１０時間、１００℃で保持した。合金は水素吸蔵により崩壊し、粗粉砕された。得られた粗粉砕粉を、容器内の圧力を水素分圧１０Ｐａ以下とし、８２５℃に昇温した後、８０ｋＰａの水素ガス分圧とし、２０分～４０分保持した。その結果、合金中に含まれる$Nd_2Fe_{14}B$相の周りに、正方晶相の中間段階相（ＩＨ）と中に格子が整合した直径５ｎｍ～１００ｎｍの$Nd_2Fe_{14}B$相微結晶と球状のNdH_2とが分散した組織を得た。

【００６６】

次いで、水素分圧１２０ｋＰａ、８５０℃で９０分保持することにより、中間段階相に取り囲まれた直径１２０ｎｍ以上の$Nd_2Fe_{14}B$相の領域を体積比率で合金の５％以下となした。

【００６７】

さらに、水素ガス分圧を２００ｋＰａ以下とし、温度範囲は８６０℃～８８０℃、１時間の条件で熱処理し、その後、Ａｒガス２気圧、ファン冷却の条件で、室温まで冷却し、大気中に取り出したところ、体積比率で９５％以上が$Nd_2Fe_{14}B$相に再結合していた。

【００６８】

【表１】

at%

No.	R			T		M	B
	Nd	Pr	その他	Fe	Co		
1	11.5	–	Dy1.0	70.0	10.0	Ga0.8、Hf0.2	6.5
2	11.5	–	Dy1.0	70.9	10.0	Ga0.5、Zr0.1	6.0
3	12.5	–	–	65.5	15.0	Ga0.5、W 0.5	6.0
4	10.0	3.0	–	65.3	15.0	Ga0.5、Zr0.2	6.0

【００６９】

【発明の効果】

この発明は、Ｒ－Ｔ－（Ｍ）－Ｂ系合金を粗粉末とした後、真空中を昇温し、水素を導入して水素化し、水素化処理中に取出して急冷した検査用合金を特徴とし、この検査用合金より確認できる中間段階相は、母相と同方位の$R_2Fe_{14}B$微粒子やRH_2を含む粗大なα－Ｆｅ及びFe_2B粒子、α－ＦｅとＲＨ２からなるラメラ状組織に加えて、Ｒが１０ａｔ％以下のＦｅリッチ合金相が多量に存在するもので、このＦｅリッチ合金相は水素化時間の延長により消失するものであるが、対象とする合金粉末の水素化途中でこのＦｅリッチ合金相、すなわち中間段階相を有する検査用合金を取り出ことにより、$R_2Fe_{14}B$微粒子の生成や異方化の過程を検証しながら、適正な合金相組織に調整、すなわち、最適条件を設定して水素化処理で、前記の中間段階相に$R_2Fe_{14}B$相の微結晶を均一に分散させることが可能で、脱水素後に、保磁力と残留磁化の高い異方性の集合組織を得ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図１】この発明による検査用合金の透過型電子顕微鏡観察結果の模式図である。

【図２】この発明による検査用合金の中間段階相中（ＩＨ）およびその中に残存したＮｄ$_2$Ｆｅ$_{14}$Ｂ微結晶の電子線回折像写真である。

【図３】母合金のｃ軸方向と垂直に電子線を入射した場合の電子線回折像写真を示し、Ａは残存Ｎｄ$_2$Ｆｅ$_{14}$Ｂ微結晶、Ｂは中間段階相を示す。

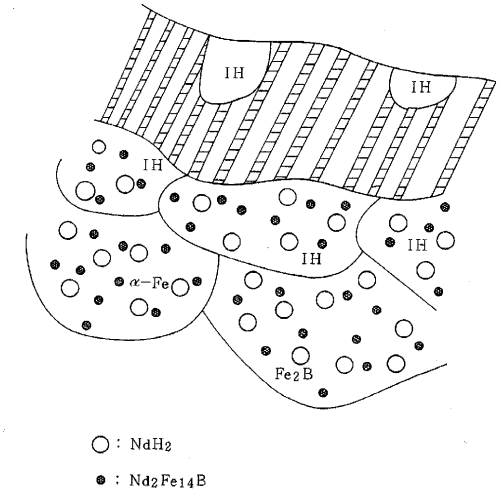
【図４】この発明による検査用合金の中間段階相中の残存Ｎｄ$_2$Ｆｅ$_{14}$Ｂ微結晶の超高分解能透過型電子顕微鏡写真である。

【図５】中間段階相がα－ＦｅとＦｅ$_2$Ｂに分解した後の、α－Ｆｅ中に存在するＮｄ$_2$Ｆｅ$_{14}$Ｂ微結晶を示す超高分解能透過型電子顕微鏡写真と電子線回折像写真である。

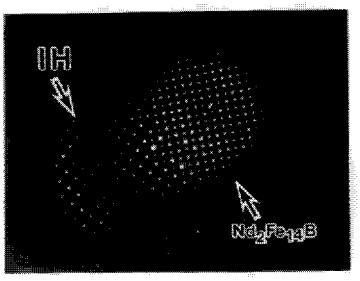
【図６】中間段階相がα－ＦｅとＦｅ$_2$Ｂに分解した後の、Ｆｅ$_2$Ｂに存在するＮｄ$_2$Ｆｅ$_{14}$Ｂ微結晶を示す超高分解能透過型電子顕微鏡写真と電子線回折像写真である。

【図７】水素化・分解反応初期段階の検査用合金の透過型電子顕微鏡写真である。

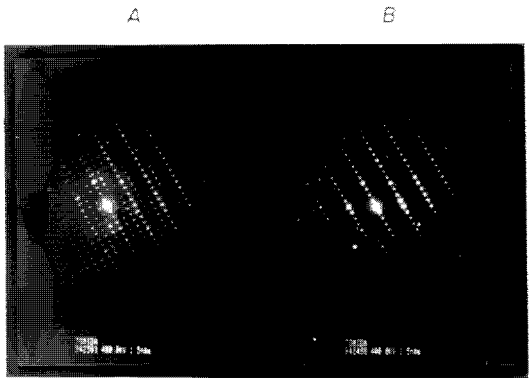
【図１】



【図２】



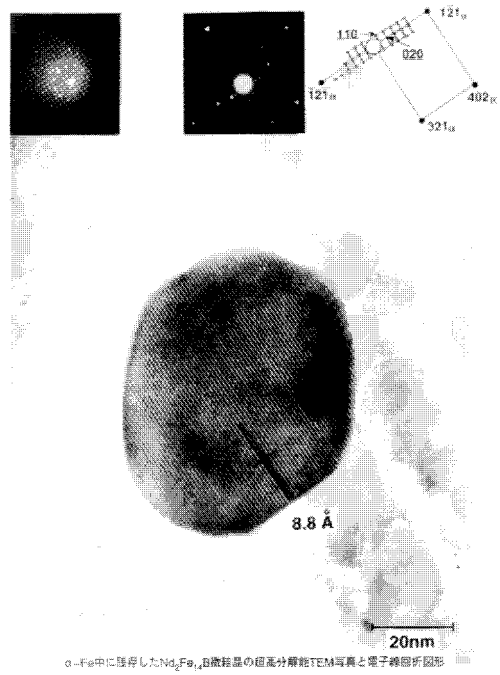
【図３】



【図４】

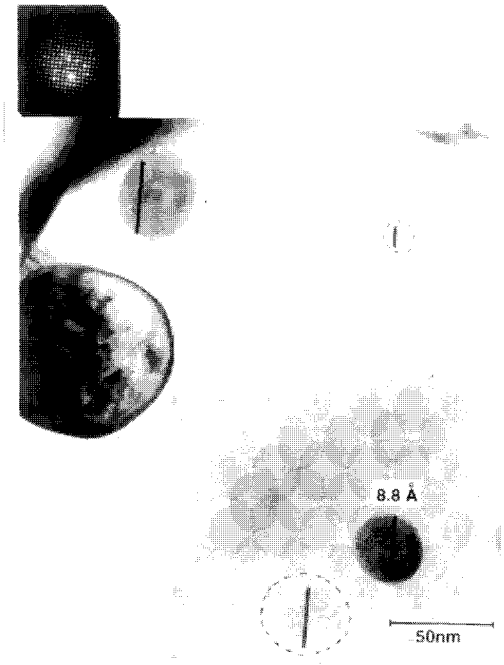


【図５】



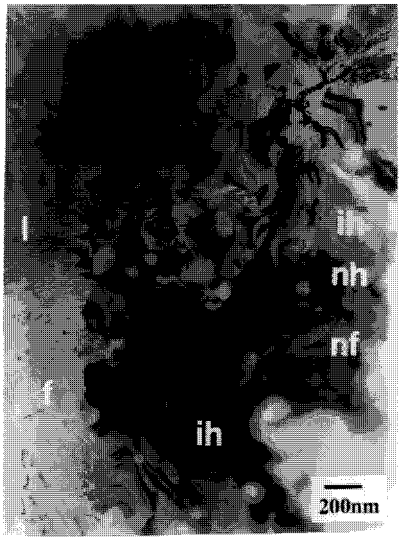
α-Fe中に析出した$Nd_2Fe_{14}B$微結晶の超高分解能TEM写真と電子線回折図形

【図６】



Fe-B中に分散した$Nd_2Fe_{14}B$希磁石の超高分解能TEM写真

【図７】



フロントページの続き

(72)発明者　冨澤　浩之
大阪府三島郡島本町江川２丁目１５番１７号　住友特殊金属株式会社　山崎製作所内
(72)発明者　池上　尚
大阪府三島郡島本町江川２丁目１５番１７号　住友特殊金属株式会社　山崎製作所内
(72)発明者　富田　俊郎
大阪府大阪市中央区北浜４丁目５番３３号　住友金属工業株式会社内
(72)発明者　佐野　直幸
大阪府大阪市中央区北浜４丁目５番３３号　住友金属工業株式会社内

審査官　井上　猛

(56)参考文献　特開平０７－０５４００３（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－１３２１０６（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－００４９０１（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－１４１５０２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
B22F　1/00
C22C 38/00