

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4924615号
(P4924615)

(45) 発行日 平成24年4月25日(2012.4.25)

(24) 登録日 平成24年2月17日(2012.2.17)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 F 41/02	(2006.01)	HO 1 F 41/02	G
HO 1 F 1/08	(2006.01)	HO 1 F 1/08	B
HO 1 F 1/053	(2006.01)	HO 1 F 1/04	H
B 2 2 F 1/00	(2006.01)	B 2 2 F 1/00	Y
B 2 2 F 3/02	(2006.01)	B 2 2 F 3/02	R

請求項の数 16 (全 42 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-546943 (P2008-546943)	(73) 特許権者	000005083 日立金属株式会社 東京都港区芝浦一丁目2番1号
(86) (22) 出願日	平成19年11月15日(2007.11.15)	(74) 代理人	100101683 弁理士 奥田 誠司
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/072213	(72) 発明者	野澤 宣介 大阪府三島郡島本町江川2-15-17 日立金属株式会社磁性材料研究所内
(87) 国際公開番号	W02008/065903	(72) 発明者	西内 武司 大阪府三島郡島本町江川2-15-17 日立金属株式会社磁性材料研究所内
(87) 国際公開日	平成20年6月5日(2008.6.5)	(72) 発明者	広沢 哲 大阪府三島郡島本町江川2-15-17 日立金属株式会社磁性材料研究所内
審査請求日	平成20年7月28日(2008.7.28)		
(31) 優先権主張番号	特願2006-324298 (P2006-324298)		
(32) 優先日	平成18年11月30日(2006.11.30)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2007-116661 (P2007-116661)		
(32) 優先日	平成19年4月26日(2007.4.26)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 R - F e - B系微細結晶高密度磁石およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

平均粒径 2 0 μ m未満の R - F e - B系希土類合金粉末 (R は Y および S c を含む希土類元素からなる群から選択された少なくとも1種) を用意する工程 (A) と、

前記 R - F e - B系希土類合金粉末を成形して圧粉体を作製する工程 (B) と、

水素ガス中において前記圧粉体に対し 5 5 0 以上 1 0 0 0 未満の温度で熱処理を施し、それによって水素化および不均化反応を起こす工程 (C) と、

真空または不活性雰囲気中において前記圧粉体に対し 5 5 0 以上 1 0 0 0 未満の温度で熱処理を施し、それによって脱水素および再結合反応を起こし、密度が真密度の 5 0 % 以上 9 0 % 以下であり平均結晶粒径 0 . 0 1 ~ 2 μ m の微細結晶粒を有する多孔質材料であって、各々が N d ₂ F e ₁₄ B 型結晶相の集合組織を有する複数の粉末粒子が結合した構造を備える多孔質材料を作製する工程 (D) と、

真空または不活性雰囲気中において前記多孔質材料に対し 7 5 0 以上 1 0 0 0 未満の温度で熱処理を施し、それによって密度が真密度の 9 3 % 以上となるように緻密化を進行させる工程 (E) と、

を含む R - F e - B系微細結晶高密度磁石の製造方法。

【請求項2】

前記工程 (B) は、磁界中で成形を行う工程を含む請求項1に記載の R - F e - B系微細結晶高密度磁石の製造方法。

【請求項3】

前記工程 (C) の開始時において、前記圧粉体中の下記 (1) 式で示される希土類量 R' が、 $R' = 0$ 原子%となるように希土類元素 R の組成を設定し、かつ、前記工程 (A) 以後工程 (C) 開始までの酸素量 (O) を制御する請求項 1 に記載の R - F e - B 系微細結晶高密度磁石の製造方法。

$$(1) \quad R' = 「 R の原子 \% 」 - 「 T の原子 \% 」 \times 1 / 7 - 「 O の原子 \% 」 \times 2 / 3$$

【請求項 4】

前記 R - F e - B 系希土類合金粉末は急冷合金の粉碎粉である請求項 1 に記載の R - F e - B 系微細結晶高密度磁石の製造方法。

【請求項 5】

前記急冷合金がストリップキャスト合金である請求項 4 に記載の R - F e - B 系微細結晶高密度磁石の製造方法。

10

【請求項 6】

前記工程 (C) は、不活性雰囲気または真空中で昇温する工程と、550 以上 1000 未満の温度で水素ガスを導入する工程と、を含む請求項 1 に記載の R - F e - B 系微細結晶高密度磁石の製造方法。

【請求項 7】

前記工程 (C) における水素ガスの分圧は、1 k P a 以上 100 k P a 以下である請求項 1 に記載の R - F e - B 系微細結晶高密度磁石の製造方法。

【請求項 8】

前記工程 (A) で用意する R - F e - B 系希土類合金粉末の平均粒径は 10 μ m 未満であり、

20

前記工程 (C) および工程 (D) における熱処理の温度を 650 以上 1000 未満に設定する、請求項 1 に記載の R - F e - B 系微細結晶高密度磁石の製造方法。

【請求項 9】

前記工程 (C) 以後工程 (E) 以前に、

湿式処理により、前記 R - F e - B 系多孔質材料の細孔内部に前記 R - F e - B 系多孔質材料とは異なる材料を導入する工程 (F) を含む請求項 1 に記載の R - F e - B 系微細結晶高密度磁石の製造方法。

【請求項 10】

前記工程 (C) 以後工程 (E) 以前に、

前記 R - F e - B 系多孔質材料の表面および / または細孔内部に、希土類金属、希土類合金、希土類化合物のうち少なくとも 1 種を導入する工程 (F ') を含む請求項 1 に記載の R - F e - B 系微細結晶高密度磁石の製造方法。

30

【請求項 11】

前記工程 (E) と工程 (F ') を同時に行う請求項 10 に記載の R - F e - B 系微細結晶高密度磁石の製造方法。

【請求項 12】

請求項 1 に記載の R - F e - B 系微細結晶高密度磁石の製造方法によって作製された R - F e - B 系微細結晶高密度磁石を粉碎する工程を含む R - F e - B 系磁石粉末の製造方法。

40

【請求項 13】

請求項 12 に記載の R - F e - B 系磁石粉末の製造方法によって製造された R - F e - B 系磁石粉末を用意する工程と、

前記 R - F e - B 系磁石粉末とバインダとを混合し、成形する工程と、

を含むボンド磁石の製造方法。

【請求項 14】

請求項 1 に記載の R - F e - B 系微細結晶高密度磁石の製造方法によって作製され、少なくとも一部が平均結晶粒径 0.01 μ m 以上 2 μ m 以下の $Nd_2Fe_{14}B$ 型結晶相の集合組織を有し、且つ密度が真密度の 93% 以上である R - F e - B 系微細結晶高密度磁石

50

【請求項15】

前記集合組織を構成する個々の結晶粒の最短粒径 a に対する最長粒径 b の比 b/a が、2未満である形状の結晶粒が全結晶粒の50体積%以上存在する請求項14に記載のR - Fe - B系微細結晶高密度磁石。

【請求項16】

Rを希土類元素の組成比率、Qを硼素の組成比率（炭素が添加されている場合は硼素および炭素の組成比率）とするとき、

10原子% R 30原子%、および、3原子% Q 15原子%の関係を満足する、請求項14に記載のR - Fe - B系微細結晶高密度磁石。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、HDDR法を用いて作製されるR - Fe - B系微細結晶高密度磁石およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

高性能永久磁石として代表的なR - Fe - B系希土類磁石（Rは希土類元素、Feは鉄、Bはホウ素）は、三元系正方晶化合物である $R_2Fe_{14}B$ 相を主相として含む組織を有し、優れた磁気特性を発揮する。このようなR - Fe - B系希土類磁石は、焼結磁石とボンド磁石に大別される。焼結磁石は、R - Fe - B系磁石合金の微粉末（平均粒径：数 μm ）をプレス装置で圧縮成形した後、焼結することによって製造される。これに対して、ボンド磁石は、通常R - Fe - B系磁石合金の粉末（粒径：例えば100 μm 程度）と結合樹脂との混合物（コンパウンド）を圧縮成形したり、射出成形することによって製造される。

20

【0003】

焼結磁石の場合、比較的粒径の小さい粉末を用いるため、個々の粉末粒子が磁氣的異方性を有している。このため、プレス装置で粉末の圧縮成形を行うとき、粉末に対して、配向磁界を印加し、それによって、粉末粒子が磁界の向きに配向した圧粉体を作製する。

【0004】

このようにして得られた圧粉体は、通常1000 ~ 1200の温度で焼結され、必要に応じて熱処理することにより、永久磁石となる。焼結時の雰囲気としては、希土類元素の酸化を抑制するため、真空雰囲気や不活性雰囲気が主に用いられる。

30

【0005】

一方、ボンド磁石において、磁氣的な異方性を発現するためには、用いる粉末粒子内の硬磁性相の容易磁化軸が一方向に配列していることが必要である。また、実用上必要な保磁力を得るためには、粉末粒子を構成する硬磁性相の結晶粒を単磁区臨界粒径程度まで小さくすることが必要となる。従って、優れた異方性ボンド磁石を作製するためには、これらの条件を両立した希土類合金粉末を得なければならない。

【0006】

異方性ボンド磁石用の希土類合金粉末を製造するため、現在HDDR（Hydrogenation - Disproportionation - Desorption - Recombination）処理法が一般的に採用される。「HDDR」は水素化（Hydrogenation）および不均化（Disproportionation）と、脱水素（Desorption）および再結合（Recombination）とを順次実行するプロセスを意味している。公知のHDDR処理によれば、R - Fe - B系合金のインゴットまたは粉末を、 H_2 ガス雰囲気または H_2 ガスと不活性ガスとの混合雰囲気中で温度500 ~ 1000に保持し、それによって上記インゴットまたは粉末に水素を吸蔵させた後、例えば H_2 圧力が13Pa以下の真空雰囲気、または H_2 分圧が13Pa以下の不活性雰囲気になるまで温度500 ~ 1000で脱水素処理し、次いで冷却することを特徴としている。

40

50

【 0 0 0 7 】

上記処理において、典型的には、次のような反応が進行する。すなわち、前記水素吸蔵を起こすための熱処理によって、水素化ならびに不均化反応（双方を合わせて「HD反応」と呼ぶ。反応式の例： $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NdH}_2 + 12\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$ ）が進行し微細組織が形成される。次いで脱水素処理をおこなうための熱処理を行うことにより、脱水素ならびに不均化反応（双方を合わせて「DR反応」と呼ぶ。反応式の例： $2\text{NdH}_2 + 12\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{B} \rightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 2\text{H}_2$ ）が起こり、微細な $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶相を含む合金が得られる。

【 0 0 0 8 】

HDDR処理を施して製造されたR-Fe-B系合金粉末は、大きな保磁力を有し、磁気的な異方性を示している。このような性質を有する理由は、金属組織が実質的に $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ と非常に微細で、かつ、反応条件や組成を適切に選択することによって、容易磁化軸が一方にそろった結晶の集合体となるためである。より詳細には、HDDR処理によって得られる極微細結晶の粒径が正方晶 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系化合物の単磁区臨界粒径に近いために高い保磁力を発揮する。この正方晶 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系化合物の非常に微細な結晶の集合体を「再結晶集合組織（recrystallization texture）」と呼ぶ。HDDR処理を施すことによって、再結合集合組織をもつR-Fe-B系合金粉末を製造する方法は、例えば、特許文献1や特許文献2に開示されている。

【 0 0 0 9 】

HDDR処理によって作製された磁性粉末（以下、「HDDR粉末」と称する）は、通常、結合樹脂（バインダ）と混合され、混合物（コンパウンド）にされた後、磁界中で圧縮成形や射出成形することによって、異方性ボンド磁石を形成することになる。HDDR粉末は、通常、HDDR処理後に凝集するため、異方性ボンド磁石として用いるために、凝集を解いて粉末として用いられる。例えば、特許文献1では、得られる磁石粉末の粒径の好ましい範囲を、 $2\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ とし、実施例1において、平均粒径 $3.8\mu\text{m}$ の粉末をHDDR処理して得られた凝集体を乳鉢で解砕して、平均粒径 $5.8\mu\text{m}$ とした粉末を得た後、ピスマレイミドトリアジン樹脂と混合して圧縮成形することにより、ボンド磁石を作製している。

【 0 0 1 0 】

また、HDDR法の特徴を用いた微細結晶高密度磁石の製造方法が種々提案されている。ひとつはHDDR磁粉を配向した後、ホットプレスや熱間静水圧プレス（HIP）などの熱間成形法を用いてバルク化する技術が提案されており、例えば、特許文献3から8に開示されている。熱間成形法を用いることにより、焼結温度に対して低い $600 \sim 900$ の温度で緻密化することができるため、HDDR粉末が有する再結晶集合組織を保ったままバルク磁石を作製することができる。

【 0 0 1 1 】

さらに、特許文献9では、HD反応と保磁力発現しない程度の脱水素反応を行った合金を、磁界中成形し、得られた圧粉体にDR反応を行わせた後、ホットプレスを行うことにより、磁界中成形時の脱磁工程を省略でき、かつ異方性を高めることができると記載されている。

【 0 0 1 2 】

また、特許文献10が開示する方法では、高周波溶解炉で溶解してできたR-Fe-B系合金に対して、必要に応じて溶体化処理を行ってから冷却後粉碎し、ジェットミルなどでこれを $1 \sim 10\mu\text{m}$ に粉碎した後、磁界中で成形を行う。圧粉体に対して $1000 \sim 1140$ の高真空中あるいは不活性雰囲気中にて焼結を行なった後、 $600 \sim 1100$ の範囲の水素雰囲気中にて保持し、引き続き高真空中で熱処理を行うことにより、主相が $0.01 \sim 1\mu\text{m}$ に微細化する。

【 0 0 1 3 】

一方、特許文献11が開示する方法では、まず、溶体化処理を行った合金をジェットミルなどの粉碎機で $10\mu\text{m}$ 未満に粉碎した後、磁界中成形して圧粉体を得る。圧粉体に対

10

20

30

40

50

し、水素中で600 ~ 1000 の温度で処理した後、1000 ~ 1150 の温度で処理する。圧粉体に対して行う処理は、HDDR処理に相当するが、DR処理の温度が高い。特許文献11の方法によれば、高温のDR処理により焼結が進行するため、圧粉体そのまま緻密に焼結される。特許文献11には、高密度の焼結体を形成するため、1000以上の温度で焼結を行うことが必要であると記載されている。

【特許文献1】特開平1-132106号公報

【特許文献2】特開平2-4901号公報

【特許文献3】特開平2-39503号公報

【特許文献4】特開平4-245403号公報

【特許文献5】特開平4-246803号公報

【特許文献6】特開平4-247604号公報

【特許文献7】特開平4-253304号公報

【特許文献8】特開平11-195548号公報

【特許文献9】特開2001-85256号公報

【特許文献10】特開平4-165012号公報

【特許文献11】特開平6-112027号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

$Nd_2Fe_{14}B$ 型磁石の最表面の結晶は、保磁力をもたないことが、当業者に広く知られている。焼結磁石はボンド磁石に比べ硬磁性相である $Nd_2Fe_{14}B$ 相の占有率が高く優れた磁気特性を発揮するが、通常の焼結磁石における結晶粒径(crystal grain size)は3~10 μm 程度であり、例えば3mm以下のような寸法まで加工すると、最表面の保磁力をもたない領域の影響が顕在化し、特性が著しく劣化することが知られている。

【0015】

一方、HDDR法を用いた微細結晶高密度磁石は、硬磁性相の占有率が焼結磁石と同等以上であるだけでなく、0.1~1 μm の微細結晶粒(fine crystal grains)をもつため焼結磁石に比べ加工劣化はほとんどない。

【0016】

HDDR法を用いた微細結晶高密度磁石のなかでも、特許文献3から9に記載されているように、磁界中でHDDR粉末を配向した後、ホットプレスなどの熱間成形法を用いてバルク化する製造方法では生産性に極めて乏しいため、製造コストの上昇を招き、例えば汎用のモータ用途として利用可能なコストで大量生産するのは困難である。

【0017】

また、特許文献10の製造方法では、焼結体に対してHDDR処理を施すことにより、主相を微細化する。しかし、HDDR反応ではHD反応やDR反応で体積変化が生じるため、焼結体に対してHDDR処理を行うときに割れが発生しやすく、高い歩留まりで生産できないという問題がある。また、すでに緻密化されたバルク体(焼結体)に対してHDDR処理を行うため、HD反応に必須である水素の拡散経路が限られ、磁石内での組織の不均質性を招いたり、処理に長時間を要したりし、結果的に作製できる磁石の大きさが制約されてしまう。

【0018】

特許文献11には、1000 ~ 1150 でDR処理することで微細な結晶粒を保ったまま緻密化し一般的なR-Fe-B焼結磁石よりも高い磁気特性が得られると記載されているが、本発明者の検討によれば、DR処理において1000以上で焼結を行うと、微細な結晶粒を維持したまま緻密化することが困難であり、むしろ異常粒成長が顕著に起こってしまうため、通常の焼結磁石よりも磁気特性が低下してしまう場合が多いことを確認している(表2 比較例1)。

【0019】

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであり、本発明の主たる目的は、

10

20

30

40

50

3 mm以下のような小型でも磁気特性が劣化しないR - F e - B系微細結晶高密度磁石を工業的に比較的容易に安価に製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明のR - F e - B系微細結晶高密度磁石の製造方法は、平均粒径20 μm未満のR - F e - B系希土類合金粉末（RはYおよびScを含む希土類元素からなる群から選択された少なくとも1種）を用意する工程（A）と、前記R - F e - B系希土類合金粉末を成形して圧粉体を作製する工程（B）と、水素ガス中において前記圧粉体に対し550 以上1000 未満の温度で熱処理を施し、それによって水素化および不均化反応を起こす工程（C）と、真空または不活性雰囲気中において前記圧粉体に対し550 以上1000 未満の温度で熱処理を施し、それによって脱水素および再結合反応を起こし、密度が真密度の50%以上90%以下であり平均結晶粒径0.01 ~ 2 μmの微細結晶粒を有する多孔質材料を作製する工程（D）と、真空または不活性雰囲気中において前記多孔質材料に対し750 以上1000 未満の温度で熱処理を施し、それによって密度が真密度の93%以上となるように緻密化を進行させる工程（E）とを含む。

10

【0021】

好ましい実施形態において、前記工程（B）は、磁界中で成形を行う工程を含む。

【0022】

好ましい実施形態において、前記工程（C）の開始時において、前記圧粉体中の下記（1）式で示される希土類量R'が、R' = 0原子%となるように希土類元素Rの組成を設定し、かつ、前記工程（A）以後工程（C）開始までの酸素量（O）を制御する。

20

（1） R' = 「Rの原子%」 - 「Tの原子%」 × 1 / 7 - 「Oの原子%」 × 2 / 3

【0023】

好ましい実施形態において、前記R - F e - B系希土類合金粉末は急冷合金の粉碎粉である。

【0024】

好ましい実施形態において、前記急冷合金がストリップキャスト合金である。

【0025】

好ましい実施形態において、前記工程（C）は、不活性雰囲気または真空中で昇温する工程と、550 以上1000 未満の温度で水素ガスを導入する工程とを含む。

30

【0026】

好ましい実施形態において、前記工程（C）における水素ガスの分圧は、1 kPa以上100 kPa以下である。

【0027】

好ましい実施形態において、前記工程（A）で用意するR - F e - B系希土類合金粉末の平均粒径は10 μm未満であり、前記工程（C）および工程（D）における熱処理の温度を650 以上1000 未満に設定する。

【0028】

好ましい実施形態において、前記工程（C）以後工程（E）以前に、湿式処理により、前記R - F e - B系多孔質材料の細孔内部に前記R - F e - B系多孔質材料とは異なる材料を導入する工程（F）を含む。

40

【0029】

好ましい実施形態において、前記工程（C）以後工程（E）以前に、前記R - F e - B系多孔質材料の表面および/または細孔内部に、希土類金属、希土類合金、希土類化合物のうち少なくとも1種を導入する工程（F'）を含む。

【0030】

好ましい実施形態において、前記工程（E）と工程（F'）を同時に行う。

【0031】

本発明のR - F e - B系磁石粉末の製造方法は、上記のR - F e - B系磁石粉末の製造方法によって作製されたR - F e - B系微細結晶高密度磁石を粉碎する工程を含む。

50

【0032】

本発明のボンド磁石の製造方法は、上記のR - Fe - B系磁石粉末の製造方法によって製造されたR - Fe - B系磁石粉末を用意する工程と、前記R - Fe - B系磁石粉末とバインダとを混合し、成形する工程とを含む。

【0033】

本発明のR - Fe - B系微細結晶高密度磁石は、上記のR - Fe - B系磁石粉末の製造方法によって作製され、少なくとも一部が平均結晶粒径 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型結晶相の集合組織を有し、且つ密度が真密度の93%以上である。

【0034】

好ましい実施形態において、前記集合組織を構成する個々の結晶粒の最短粒径aに対する最長粒径bの比 b/a が2未満である形状の結晶粒が全結晶粒の50体積%以上存在する。

10

【0035】

好ましい実施形態において、Rを希土類元素の組成比率、Qを硼素の組成比率（炭素が添加されている場合は硼素および炭素の組成比率）とするとき、10原子% R 30原子%、および、3原子% Q 15原子%の関係を満足する。

【0036】

本発明のR - Fe - B系微細結晶高密度磁石は、各々が平均結晶粒径 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型結晶相の集合組織を有する複数の粉末粒子が結合した構造を備え、密度が真密度の93%以上であり、かつ、前記粉末粒子の間に位置する領域に希土類リッチ相が存在する。

20

【0037】

好ましい実施形態において、Rを希土類元素の組成比率、Qを硼素の組成比率（炭素が添加されている場合は硼素および炭素の組成比率）とするとき、10原子% R 30原子%、および、3原子% Q 15原子%の関係を満足する。

【0038】

好ましい実施形態において、前記粉末粒子の平均粒径は $20\mu\text{m}$ 未満である。

30

【0039】

好ましい実施形態において、前記磁石の中央部を通る断面において、前記希土類リッチ相の個数密度が 1.2×10^5 個/ mm^2 以上である。

【0040】

好ましい実施形態において、前記磁石の中央部を通る断面において、断面積が $1\mu\text{m}^2$ 以上 $10\mu\text{m}^2$ 以下の前記希土類リッチ相の個数密度が 1.6×10^4 個/ mm^2 以上である。

【0041】

好ましい実施形態において、集合組織を構成する個々の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型結晶相の最短粒径をa、最長粒径をbとするとき、比 b/a が2未満の形状を有する $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型結晶相が前記集合組織の全体に対して50体積%以上の割合で存在する。

40

【発明の効果】

【0042】

本発明では、HDDR処理の対象となるR - Fe - B系希土類合金粉末の平均粒径を $20\mu\text{m}$ 未満に限定したうえで、そのような粉末の圧粉体を作製した後にHDDR処理を行っている。粉末粒子が相対的に小さいため、HDDR反応の均一性が向上するとともに、DR処理後に750 ~ 1000の温度で熱処理を施すことにより、結晶粒径を維持したまま緻密化が進行し、3mm以下のような薄型まで加工しても磁気特性の劣化がないR - Fe - B系微細結晶高密度磁石を工業的に安価に製造することができる。さらに、本発明の微細結晶高密度磁石は、従来のHDDR磁粉よりも、良好な角型性を維持しているた

50

め、従来のHDDR磁粉を用いた微細結晶高密度磁石に比べ、優れた磁気特性を発揮させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図1A】本発明による微細結晶高密度磁石の実施例における破断面を示すSEM写真である。

【図1B】本発明による微細結晶高密度磁石の比較例1における破断面を示すSEM写真である。

【図1C】本発明による微細結晶高密度磁石の比較例1における破断面を示すSEM写真である。

【図2】本発明の微細結晶高密度磁石を製造する方法を示すフローチャートである。

【図3】湿式処理を施した後の多孔質材料の破断面を示すSEM写真である。

【図4】本発明による微細結晶高密度磁石の実施例および比較例1について、減磁曲線（ヒステリシス曲線の第2象限部分）を示すグラフである。

【図5A】本発明による微細結晶高密度磁石の実施例（合金J）における破断面を示すSEM写真である。

【図5B】本発明による微細結晶高密度磁石の実施例（合金K）における破断面を示すSEM写真である。

【図5C】本発明による微細結晶高密度磁石の実施例（合金L）における破断面を示すSEM写真である。

【図5D】本発明による微細結晶高密度磁石の実施例（合金M）における破断面を示すSEM写真である。

【図5E】本発明による微細結晶高密度磁石の実施例（合金N）における破断面を示すSEM写真である。

【図6A】本発明による微細結晶高密度磁石の実施例における研磨面を示すSEM（BSE像）写真である。

【図6B】比較例2における研磨面を示すSEM（BSE像）写真である。

【図6C】本発明による微細結晶高密度磁石の実施例における研磨面の画像処理後のSEM（BSE像）写真である。

【図6D】比較例2における研磨面の画像処理後のSEM（BSE像）写真である。

【図7】Feナノ粒子を導入した多孔質材料の破断面を示すSEM写真である。

【図8】(a)は、HDDR処理工程前の圧粉体（成形体）の模式図であり、(b)は、この圧粉体にHDDR処理を施した後の材料の模式図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0044】

従来のHDDR処理は、ボンド磁石用の磁石粉末を製造するために実施されており、比較的大きな平均粒径を有する粉末を処理対象にしていた。これは、平均粒径を低下させると、HDDR処理によって凝集した粉末を解粉し、ばらばらの粉末粒子にすることが困難になるからであった。

【0045】

一方、従来技術について説明したように、微細結晶高密度磁石にするために磁粉の熱間成形を行ったり、焼結体や10 μ m以下の粉末の圧粉体にHDDR処理を行うことも提案されているが、熱間成形による生産コストの問題や、HDDR処理時の割れの問題、結晶粒の異常粒成長による磁気特性の低下など、工業的に安価に微細結晶高密度磁石を得ることが不可能であった。

【0046】

なお、焼結磁石やHDDR磁粉を用いたバルク磁石以外の異方性高密度磁石としては、超急冷法によって得られた平均結晶粒径（crystal grain size）0.01～0.1 μ mの微細結晶合金リボン及び/または粉末を熱間プレスにて押し固めた後、熱間塑性加工することで得られる塑性加工磁石がある。この塑性加工磁石の組織は、熱間加工によって元の

10

20

30

40

50

リボン及び/または粉末に比べ粗大化し、平均結晶粒径 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $1\ \mu\text{m}$ 以下と本発明の微細結晶高密度磁石と同程度となる。しかし、その結晶粒の形状は本発明の微細結晶高密度磁石と異なり、最短粒径 a と最長粒径 b の比 b/a が、2以上である扁平形状の結晶粒が全結晶粒の50体積%以上存在するという特徴をもつ。このような塑性加工磁石では、焼結磁石の結晶粒径($3\sim 10\ \mu\text{m}$)に比べて、結晶組織が微細であるため、その後の機械加工等により最表面に加工劣化層が形成されても、その影響は最表面から結晶粒径程度しか内部に及ばず、加工劣化しにくい利点がある。しかし、従来の塑性加工磁石の場合、合金リボン及び粉末を熱間プレスにて一旦固めた後、更に熱間塑性加工を行うプロセスが不可欠であり、焼結磁石に比べ工業的に非常に生産コストが高いという問題があった。また、均一な塑性加工を行うことが困難であり特性が安定しない、塑性変形の方向で容易磁化軸が決まる為作製できる磁石の設計自由度が低い、等の課題を有する。

10

【0047】

本発明の微細結晶高密度磁石は、平均結晶粒径 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $2\ \mu\text{m}$ 以下、典型的には $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $1\ \mu\text{m}$ 以下の微細結晶組織を有しているため、従来の塑性加工磁石と同様に加工劣化による特性劣化がほとんど生じない。また、熱間成形が不要であるため、塑性加工磁石に比べ生産コストが低く、工業的量产化に適している。さらに、作製できる磁石の設計自由度が大きい。

【0048】

本発明者は、HDDR処理後の圧粉体の密度を高めるために、特許文献11で採用されていたようなHDDRの処理温度を必要以上に上昇させるというアプローチを採ることなく、HDDR処理後に $750\sim 1000$ の熱処理を追加した。その結果、粉末粒子の平均粒径と、HDDR後の熱処理温度と熱処理時間を適切に設定することで、磁気特性が低下しない程度の、すなわち平均結晶粒径 $0.01\sim 2\ \mu\text{m}$ の微細結晶粒(fine crystal grains)を維持したまま、真密度の93%以上に高密度化できることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0049】

本発明のR-Fe-B系磁石は、少なくとも一部が平均結晶粒径 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $2\ \mu\text{m}$ 以下の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型結晶相の集合組織を有し、かつ密度が真密度の93%以上の微細結晶高密度磁石である。 $2\ \mu\text{m}$ 以下という平均結晶粒径は、一般的なR-Fe-B系焼結磁石の平均結晶粒径($3\ \mu\text{m}$ 超)よりも小さい。

30

【0050】

図1Aは、後に詳しく説明する、本発明によるR-Fe-B系微細結晶高密度磁石の実施例における破断面を示すSEM写真である。この写真からわかるように、本発明のR-Fe-B系微細結晶高密度磁石は平均結晶粒径 $2\ \mu\text{m}$ 以下の非常に微細な集合組織を有している。

【0051】

本発明のR-Fe-B系微細結晶高密度磁石は、図2に示すように、R-Fe-B相を有する原料合金を粉砕して平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ 未満のR-Fe-B系希土類合金粉末を用意する工程と、この粉末を圧縮して圧粉体(成形体)を作製する工程と、この圧粉体に対してHDDR処理を行う工程と、熱処理によって緻密化を行う工程を実行することによって製造される。

40

【0052】

なお、HDDR処理前の粉末粒子の容易磁化軸を所定方向に配向させておくことにより、HDDR処理で形成する集合組織内の微細な $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型結晶相の容易磁化軸をも磁石全体にわたって所定方向に配向することができる。

【0053】

また、HDDR処理後における多孔質材料は、大気と連通した多孔質構造(オープンポア構造)を有しているため、この孔の内部または表面に異種材料を導入した後、緻密化熱処理することにより、容易に複合バルク磁石を作製したり、磁石の特性を向上させたりすることができる。

50

【0054】

以下、本発明によるR - Fe - B系微細結晶高密度磁石の製造方法について、好ましい実施形態を詳細に説明する。

【0055】

出発合金

まず、硬磁性相としてNd₂Fe₁₄B型化合物相を有するR - T - Q系合金（出発合金）を用意する。ここで、「R」は、希土類元素であり、Ndおよび/またはPrを50原子%以上含む。本明細書における希土類元素Rはイットリウム（Y）やスカンジウム（Sc）を含んでもよい。「T」は、Fe、Co、およびNiからなる群から選択された少なくとも1種の遷移金属元素であり、Feを50%以上含む遷移金属元素である。「Q」は、BまたはBの一部をCで置換したものである。

10

【0056】

このR - T - Q系合金（出発合金）は、Nd₂Fe₁₄B型化合物相（以下、「R₂T₁₄Q」と略記する。）を体積比率で50%以上含む。

【0057】

出発合金に含まれる希土類元素Rの大部分は、R₂T₁₄Qを構成しているが、一部は、R₂O₃や、その他の相を構成している。希土類元素Rの組成比率は出発合金全体の10原子%以上30原子%以下であることが好ましく、12原子%以上17原子%以下であることがより好ましい。またRの一部をDyおよび/またはTbとすることで、保磁力の向上を計ることができる。

20

【0058】

希土類元素Rの組成比率は、後に記載するHD処理開始時の「余剰希土類量R'」が0原子%以上となるように設定されることが好ましく、HD処理開始時のR'が0.1原子%以上となるように設定されることがより好ましく、0.3原子%以上となるように設定されることが更に好ましい。ここで、「余剰希土類量R'」は、以下の式で算出される。

$$R' = \text{「Rの原子\%」} - \text{「Tの原子\%」} \times 1/7 - \text{「Oの原子\%」} \times 2/3$$

【0059】

余剰希土類量R'は、R - T - Q系合金（出発合金）中に含まれる希土類元素Rのうち、R₂T₁₄QおよびR₂O₃を構成することなく、R₂T₁₄QおよびR₂O₃以外の形態で存在している希土類元素の組成比率を示している。HD処理開始時の圧粉体中の余剰希土類量R'が0原子%以上となるように希土類元素Rの組成比率を設定しないと、本願発明の方法により、平均結晶粒径が0.01~2μmの微細結晶を得ることが困難となる。希土類元素Rは後の粉碎工程や成形工程で、雰囲気中に存在する酸素や水分によって酸化されることがある。希土類元素Rの酸化は、余剰希土類量R'の減少を招く。このため、HD処理開始までの工程はできる限り酸素量（O）を抑制した雰囲気で行われるのが好ましいが、雰囲気中の酸素を完全に除去するのは困難であることから、出発合金のRの組成比率は後の工程での酸化によるR'の減少を加味して設定されることが好ましい。

30

【0060】

R'の上限は、特に制限はないが、耐食性やB_rの低下を考慮すると、8原子%以下が好ましく、5原子%以下が更に好ましく、3原子%以下がより好ましく、2.5原子%以下が更に好ましい。R'が8原子%以下であり、かつ希土類元素Rの組成比率が30原子%を越えないことが好ましい。

40

【0061】

HD処理開始時の圧粉体中の酸素量（O）は1質量%以下に抑制することが好ましく、0.6質量%以下に抑制することがより好ましい。Qの組成比率は合金全体の3原子%以上、15原子%以下が好ましく、5原子%以上、8原子%以下がより好ましく、5.5原子%以上7.5原子%以下がさらに好ましい。

【0062】

Tは残余を占める。磁気特性向上などの効果を得るため、Al、Ti、V、Cr、Ga、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Hf、Ta、W、Cu、Si、Zr、Biなどの元素

50

を適宜添加してもよい。ただし、添加量の増加は、特に飽和磁化の低下を招くため、総量で10原子%以下とすることが好ましい。なお、これらの添加元素のうち、特にTi、Nb、Mo、Zr、Ta、W、Cuは、HDDR処理後の $R_2T_{14}Q$ の配向度を向上させるとともに、緻密化熱処理の際に磁気特性低下の原因となる異常粒成長を抑制することができる。また、Al、Gaの添加により、保磁力を向上することができる。

【0063】

従来のHDDR磁石粉末の製造方法では、HDDR処理の対象となる磁石粉末の平均粒子径は30 μm 以上、典型的には50 μm 以上である。HDDR処理後に磁石粉末の各粒子が優れた磁氣的異方性を示すためには、原料粉末の各粒子の中で容易磁化軸が一方向にそろっている必要がある。このため、粉碎する前の段階にある出発合金は、 $R_2T_{14}Q$ の結晶方位が同一方向に揃った領域の平均サイズが粉碎後の粉末粒子の平均粒径よりも大きくなるように作製されていた。

10

【0064】

その結果、従来のHDDR磁石粉末の製造方法や特許文献6記載の方法では、ブックモールド法や遠心鑄造法などの方法を用いて原料合金を製造し、さらに均質化熱処理などの熱処理を施すことにより、結晶相を成長させていた。

【0065】

しかしながら、本発明者らの検討によれば、ブックモールド法や遠心鑄造法によって $R_2T_{14}Q$ を粗大化させた原料合金では、鑄造の初晶である $\alpha\text{-Fe}$ を完全除去することが困難であり、原料合金中に残存する $\alpha\text{-Fe}$ がHDDR処理後の磁気特性に悪い影響を与えることがわかった。

20

【0066】

本発明の製造方法では、平均粒径20 μm 未満の粉末を用いるため、原料合金中の $R_2T_{14}Q$ の結晶方位が同一方向に揃った領域のサイズを従来のHDDR磁石粉末の製造方法の場合のように大きくする必要がない。そのため、ストリップキャスト法などによって合金溶湯を急冷し、凝固させた合金(ストリップキャスト合金)を用いても、HDDR処理後に高い異方性を得ることができる。また、このような急冷合金を粉碎して粉末化することにより、従来のブックモールド法などによる原料合金(出発合金)に比べて、 $\alpha\text{-Fe}$ 量を低減できるため、HDDR処理後の磁気特性悪化を抑制し、良好な角形性を得ることが可能となる。

30

【0067】

原料粉末

次に、出発合金を公知の方法で粉碎することにより原料粉末を作製する。本実施形態では、まず、ジョークラッシャーなどの機械的粉碎法や水素吸蔵粉碎法などを用いて出発合金を粗粉碎し、大きさ50 μm ~1000 μm 程度に粗粉碎粉を作製する。この粗粉碎粉に対してジェットミルなどによる微粉碎を行い、平均粒径が20 μm 未満の原料粉末を作製する。

【0068】

取扱いの観点から、原料粉末の平均粒径(粒子径)は1 μm 以上であることが好ましい。平均粒径が1 μm 未満になると、原料粉末が大気雰囲気中の酸素と反応しやすくなり、酸化による発熱・発火の危険性が高まるからである。取り扱いをより容易にするためには、平均粒径を3 μm 以上に設定することが好ましい。

40

【0069】

従来のHDDR磁石粉末の平均粒径は、20 μm を超え、通常は50~500 μm 程度であった。本発明者らの検討によると、このように大きな平均粒径を有する原料粉末に対してHDDR処理を行った場合、十分な磁気特性(特に高い保磁力や減磁曲線の角型性)が得られなかったり、磁気特性が極端に低くなったりする場合がある。磁気特性劣化の原因は、HDDR処理中(特にHD反応過程)における反応の不均質化に起因するが、粉末粒子のサイズが大きくなるほど、反応は不均質化しやすくなる。HDDRの反応が不均質に進行すると、粉末粒子の内部において組織や結晶粒径の不均質化が生じたり、未反応部

50

分が生じたりし、その結果として磁気特性が劣化することになる。

【0070】

HDDR反応を均一に進行させるには、HDDR反応に要する時間を短縮することが有効であるが、水素圧力を調整するなどして反応速度を高めると、今度は、結晶配向度が低下してしまう。結晶配向度が低下すると、磁石粉末の異方性が低下し、結果的に高い角型性が得られなくなる。

【0071】

本発明では、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 未満の原料粉末を使用しているため、水素が粉末の内部まで反応しながら拡散していくことが容易であり、HD反応およびDR反応を短時間で進行させることができる。こうして、HDDR後の組織が均質化されるため、高い磁気特性、特に良好な角型性が得られるとともに、HDDR工程に要する時間を短縮できるという利点を得られる。

10

【0072】

圧粉体の成形

次に、上記の原料粉末を用いて圧粉体を成形する。圧粉体を成形する工程は、 10MPa ～ 200MPa の圧力を印加し、 0.5T ～ 20T の磁界中（静磁界、パルス磁界など）で行うことが望ましい。成形は、公知の粉末プレス装置によって行うことができる。粉末プレス装置から取り出したときの圧粉体密度（成形体密度）は、 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ ～ $5.2\text{g}/\text{cm}^3$ 程度である。本発明では、原料粉末を圧縮して形成した圧粉体に対してHDDR処理を行うが、圧粉体の内部には、水素ガスが移動・拡散可能な隙間が粉末粒子の間に十分な大きさで存在しているので、原料粉末粒子間におけるHDDR反応のばらつきが低減され、高い磁気特性、特に良好な角型性が得られるとともに、HDDR工程に要する時間を短縮できるという利点を得られる。

20

【0073】

なお、本実施形態によれば、従来のHDDR粉末を用いて製造される異方性ボンド磁石が有する配向や残磁の問題も解消され、ラジアル異方性や極異方性を付与することもできる。

【0074】

上記の成形工程は、磁界を印加することなく実行してもよい。磁界配向を行わない場合、最終的には等方性の微細結晶高密度磁石が得られることになる。しかし、より高い磁気特性を得るためには、磁界配向を行いながら成形工程を実行し、最終的に異方性の微細結晶高密度磁石を得ることが好ましい。

30

【0075】

以上の出発合金の粉碎工程および原料粉末の成形工程は、上述の通り、HD処理直前の磁石中の余剰希土類量 R' が0原子%を下回ってしまわないようにするため、希土類元素の酸化を抑制しながら行うことが好ましい。原料粉末の酸化を抑制するには、各工程および各工程間のハンドリングをできる限り酸素量を抑制した不活性雰囲気下で行うことが望ましい。なお、 R' が所定値以上の市販の粉末を購入し、その後の各工程および各工程間のハンドリングの雰囲気を制御して使用してもよい。

【0076】

また、磁気特性の向上などを目的として、出発合金の粉碎工程の前に、別の合金を混合したものを微粉碎し、微粉碎後に圧粉体を成形してもよい。あるいは、出発合金を微粉碎した後に、別の金属、合金および/または化合物の粉末を混合し、それらの圧粉体を作製してもよい。さらには、別の金属、合金および/または化合物を分散または溶解させた液を圧粉体に含浸させ、その後、溶媒を蒸発させてもよい。これらの方法を適用する場合の合金粉末の組成は、混合粉全体として前述の範囲内に入ることが望ましい。

40

【0077】

HDDR処理

次に、上記成形工程によって得られた圧粉体（成形体）に対し、HDDR処理を施す。

【0078】

50

本実施形態では、成形時に原料粉末の粒子に割れが生じても、その後にHDDR反応を行うため、磁気特性に影響を与えない。

【0079】

HDDR処理の条件は、合金組成や、添加元素の種類・量などによって適宜選定され、従来のHDDR法における処理条件を参考にして決定することができる。本実施形態では、平均粒径1~20 μm の比較的微細な粉末粒子の圧粉体を使用するため、従来のHDDR法よりも短い時間でHDDR反応を完了させることが可能となる。より短時間で均質にHDDR反応を完了させるためには、平均粒径を10 μm 以下とすることがより好ましく、7 μm 以下とすることがさらに好ましい。また、粉末粒径を10 μm 以下に細かくすることは、HDDR処理前の圧粉体のハンドリング性を向上させたり、本発明における緻密化熱処理による緻密化をより促進させたり、後述のようにHDDR処理で得られる多孔質材料に異種材料を導入する場合のハンドリング性を向上させる観点からも好ましい。

10

【0080】

HD反応のための昇温工程は、水素分圧1kPa以上500kPa以下の水素ガス雰囲気または水素ガスと不活性ガス(ArやHeなど)の混合雰囲気、不活性ガス雰囲気、真空中のいずれかで行う。昇温工程を不活性ガス雰囲気または真空中で行うと、以下のような効果を得ることができる。

(1) 昇温過程での水素吸蔵に伴う圧粉体崩壊の抑制

(2) 昇温時の反応速度制御の困難性に起因する磁気特性低下の抑制

【0081】

HD処理は、水素分圧1kPa以上500kPa以下の水素ガス雰囲気または水素ガスと不活性ガス(ArやHeなど)の混合雰囲気、550以上1000未満で行う。HD処理時の水素分圧は1kPa以上200kPa以下がより好ましい。さらに反応速度を制御し、HDDR処理による異方性の低下を抑制するためには10kPa以上100kPa以下がより好ましい。処理温度は、結晶粒径や反応速度を制御するためには600以上900以下であることがより好ましい。HD処理に要する時間は、5分以上10時間以下であり、典型的には10分以上5時間以下の範囲に設定される。本実施形態では、原料粉末の平均粒径が小さいため、比較的低い水素分圧、比較的短時間でHD反応が完了する。

20

【0082】

なお、R-T-Q系合金中のTについて、Co量が合金全体の組成に対し、3原子%以下の場合、昇温および/またはHD処理時の水素分圧を5kPa以上100kPa以下、より好ましくは、10kPa以上50kPa以下とすることで、HDDR処理における異方性の低下を抑制できる。また、HD反応を適正化して高い特性を得るために、HD処理時の水素分圧を段階的に変える等の条件を採用できることは言うまでもない。

30

【0083】

HD処理のあと、DR処理を行う。HD処理とDR処理は同一の装置内で連続的に行うこともできるが、別々の装置を用いて不連続的に行うこともできる。

【0084】

DR処理は、主に真空または不活性ガス雰囲気のように水素分圧の低い(水素分圧:10kPa以下)雰囲気中において550以上1000未満で行う。処理時間は、処理温度により適宜設定されるが、通常、5分以上10時間以下であり、典型的には10分以上、2時間以下の範囲に設定される。なお、雰囲気を段階的に制御する(例えば水素分圧を段階的に下げたり、減圧圧力を段階的に下げたり)ことができることは言うまでもない。これらのHDDR処理により、投入された圧粉体は密度が真密度の50%以上90%以下であり平均粒径0.01~2 μm の微細結晶粒を有する多孔質材料となる。

40

【0085】

DR処理のあと、緻密化のための熱処理を行う。HD処理とDR処理と緻密化熱処理は同一の装置内で連続的に行うこともできるが、別々の装置を用いて不連続的に行うこともできる。なお、本発明における緻密化のための熱処理とは、例えばホットプレスや通電パ

50

ルス焼結などの熱間成形法によることなく、投入された熱エネルギーのみで緻密化を進行させる処理を指す。このように本発明では、加圧部材によって圧粉体の最表面を押圧して外力で緻密化を進行させる必要がない。

【0086】

HDDR処理後の緻密化熱処理は、真空または不活性ガス雰囲気下において750以上1000未満で行う。処理温度は、温度が高いほど密度の高い微細結晶高密度磁石が得られ、典型的には800以上で行う。処理時間は、時間を延ばしていくことで緻密化が進行し、通常5分以上10時間以下であり、典型的には1時間以上の時間で密度が真密度の93%以上の微細結晶高密度磁石が得られる。なお、不活性ガス雰囲気(He、Ar等、なおN₂は希土類磁石の特性を低下させるため含まない)の圧力は、通常、500kPa以下であり、不均化反応が起こらない程度の水素を含有することができる。さらに不活性ガス圧力は、典型的には100kPa以下がより好ましい。

10

【0087】

HDDR工程及び、緻密化熱処理工程で生じる焼結反応により、微細結晶高密度磁石は収縮率($(\text{HDDR処理前の成形体寸法} - \text{HDDR処理後の成形体寸法}) / \text{HDDR処理前の成形体寸法} \times 100$)で10%~30%程度収縮するが、その収縮の異方性は小さい。本実施形態では、収縮比(磁界方向の収縮率/金型方向の収縮率)が1.5~2.5程度である。このため、従来の焼結磁石(典型的な収縮比は2~3)では作製が困難であった種々の形状を有する微細結晶高密度磁石を製造することが可能となる。

【0088】

20

なお、HDDR処理全体が酸素量を低減した雰囲気で行われるため、前述したHD処理直前の余剰希土類量R'は、DR処理直後のR'とほぼ同等もしくは通常それよりも多くなる。従って、DR処理直後のR'を測定することにより、HD処理直前におけるR'の値が所望の値以上であることを確認することが可能である。ただし、HDDR処理時の雰囲気に含まれる極微量の酸素や水分により、微細結晶高密度磁石の表層が酸化されて黒変していることがあるため、DR処理直後のR'は、酸化した表層を取り除いた後に測定することが好ましい。

【0089】

本実施形態では、成形工程後に圧粉体(成形体)に対してHDDR処理を施すため、HDDR処理後には粉末成形を行わない。このため、成形のための加圧によって磁粉が粉砕されるようなことがHDDR処理後に生じず、HDDR粉末を圧縮するボンド磁石に比べて高い磁気特性を得ることができる。こうして、本実施形態によれば、減磁曲線の角型性が向上するため、着磁性と耐熱性とを両立させることが可能になる。

30

【0090】

さらに、本実施形態によれば、従来のHDDR粉末を用いて製造される異方性ボンド磁石が有する配向や残磁の問題も解消され、ラジアル異方性や極異方性を付与することもできる。また、熱間成形法が本質的に有する生産性が低いという問題もない。

【0091】

また本実施形態によれば、緻密化する前の圧粉体に対し、HDDR反応を進行させながら圧粉体の密度を向上させてゆくため、HD反応やDR反応による体積変化に起因する磁石の割れなどの問題や、水素の拡散経路が阻害されるといった問題が発生し難い。また、1000以下の熱処理で緻密化可能なため、結晶粒の異常粒成長による磁気特性の低下を起こす可能性を低減することができる。さらに、圧粉体の表面および内部でほぼ同時にHDDR反応が進行していくため、大型の磁石を容易に作製することができる。

40

【0092】

本発明によって作成された微細結晶高密度磁石は、硬磁性相の占有率が、焼結磁石と同等であり、非常に高い磁気特性を有している。また、0.01 μm ~2 μm の結晶粒径をもつため、3mm以下まで加工しても加工劣化がほとんどない。さらに、本発明において作製された微細結晶高密度磁石は、同組成における焼結磁石と比較し、保磁力H_{cj}の温度係数に優れ耐熱性が高い。

50

【0093】

さらに、本発明の微細結晶高密度磁石は、後の実施例に示すように、原料粉末として平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 未満の粉末を使用していることに起因した組織を有している。以下、図8(a)、(b)を参照しながら、本発明の微細結晶高密度磁石がこのような組織を有している理由を考察し、あわせて図2のHDDR処理工程の前後における材料組織の変化を説明する。

【0094】

図8(a)は、HDDR処理工程前の圧粉体(成形体)の模式図である。粉末を構成する個々の微粒子が成形により押し固められており、例えば粒子A1と粒子A2とが接触した状態にある。また、圧粉体には空隙Bが存在する。

10

【0095】

図8(b)は、この圧粉体にHDDR処理を施した後の材料の模式図である。粒子A1、A2などの粉末粒子は、いずれも、HDDR反応により平均結晶粒径が $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $2\ \mu\text{m}$ 以下の微細な $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型結晶相で構成される集合組織を有している。個々の粒子(例えば粒子A1)は、HDDR反応に伴う元素の拡散により、他の粒子(例えば粒子A2)と強固に結合する。図8(b)では、粒子A1、A2の結合部を参照符号「C」で示している。

【0096】

圧粉体の内部に存在した空隙Bは、前述した元素拡散に伴って焼結が進行することにより、図8(b)に示すように小さくなったり、消滅したりする。しかし、HDDR処理によっては完全な緻密化は達成されず、HDDR処理後も「細孔」として残存する。なお、図8(b)では、集合組織として、平均結晶粒径が $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $2\ \mu\text{m}$ 以下の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型結晶相のみを描いているが、例えば希土類リッチ相など、別の相を含んでもよい。

20

【0097】

続く緻密化熱処理の過程において、主に原料粉末の表面に存在していた希土類リッチ相が液相となり、液相焼結反応が起こって収縮が進み、図6Aの写真に示すような多数の希土類リッチ相の塊(特に $1\ \mu\text{m}^2$ 以上 $10\ \mu\text{m}^2$ 以下の塊)が細かく分散した組織となる。図6Aは、本発明の微細結晶高密度磁石の任意の断面(例えば、磁石の中央部を通る断面)を研磨し、走査電子顕微鏡(SEM)で反射電子像の組織観察をおこなったものである。この収縮の過程では、先述の粉末粒子間の空隙Bに、液相が集まることにより、収縮の駆動力が付与されている。このような収縮過程を経るため、最終的に得られる微細結晶高密度磁石には、図6Aに示すように、出発材料の粉末粒子間の空隙Bに位置する領域に、希土類リッチ相が存在している。また、この希土類リッチ相は、 $1\ \mu\text{m}^2$ 以上 $10\ \mu\text{m}^2$ 以下のサイズを有しているものを多数含む。先述するように、この希土類リッチ相は緻密化の過程で生じたものであることから、それぞれの希土類リッチ相に囲まれた部分(例えば図中の円形で示す部分)は元の原料粉末を構成する粒子の大きさと関連している。一方、例えば、従来のHDDR磁粉(平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ 以上、典型的には $50\ \mu\text{m}$ 程度)を用いて、ホットプレスを行うことにより作製したサンプルの組織は図6Bに示すように希土類リッチ相の塊(特に $1\ \mu\text{m}^2$ 以上 $10\ \mu\text{m}^2$ 以下の塊)が少なく、粗い分散組織になっている。これは元の原料粉末を構成する個々の粒子の大きさが図中の円形で示す部分のように大きいことを示している。

30

40

【0098】

本発明の微細結晶高密度磁石は、典型的には、磁石の中央部を通る断面における希土類リッチ相の個数密度(単位面積あたりの個数)が、 1.2×10^5 個/ mm^2 以上となる。さらには、 $1\ \mu\text{m}^2$ 以上 $10\ \mu\text{m}^2$ 以下の希土類リッチ相の個数密度が 1.6×10^4 個/ mm^2 以上となる。

【0099】

なお、本明細書において、希土類リッチ相の個数密度の評価は、次のように行う。まず、クロスセクションポリッシャ(装置名:SM-09010(日本電子社製))によって

50

4 kV、6 mAの条件で加工した磁石中央部分を通る断面を、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) にて1000倍の倍率で反射電子像を観察する。こうして得られた、例えば80 μm四方の視野の反射電子像に対し、画像処理ソフト (ソフト名: WinROOF (三谷商事社製)) によって平均化処理と2値化処理を行う。2値化処理により、希土類濃度が相対的に高い領域 (希土類リッチ相) と、希土類濃度が相対的に低い領域 (希土類リッチ相以外の構成相) とに区分される。こうして得られた2値化処理後の画像から、希土類リッチ相を抽出し、最小面積が10 nm²以上のものの数を数えることによって、単位面積あたりの個数を算出する。

【0100】

微細結晶高密度磁石のサンプルについて、上記の2値化処理後の画像に表れる希土類リッチ相のうち、1 μm²以上10 μm²以下のものを抽出し、個数密度を算出すれば、本発明における製造方法が適用されたか否かを的確に判断することができる。なお、本発明における希土類リッチ相とは、主相 (Nd₂Fe₁₄B型化合物相) よりも希土類元素の原子比率が高い領域を指し、得られた反射電子像に対して、主相領域よりも輝度が高い (白い像となる) 領域を画像処理ソフトによって抽出する。

10

【0101】

また、本実施形態によれば、最終的な結晶相集合組織において、個々のNd₂Fe₁₄B型結晶相 (結晶粒: fine crystal grain) の最短粒径aに対する最長粒径bの比b/aが2未満である結晶粒が全結晶粒の50体積%以上存在する。この点において、本実施形態の磁石は、塑性加工磁石と大きく異なっている。塑性加工磁石の結晶組織においては、最短粒径aと最長粒径bの比b/aが2を超えた扁平な結晶粒が支配的である。

20

【0102】

なお、本発明で得られた微細結晶高密度磁石を粉砕し、粉末化した後、ボンド磁石などの原料粉末として利用することも可能である。

【0103】

<多孔質材料への異種材料の導入>

本発明の製造方法に係る一連の工程のうち、HDDR処理まで実施することによって得られるR-Fe-B系多孔質材料の細孔は内部まで大気と連通しており、その孔の内部に異種材料を導入することができる。孔の内部に異種材料が導入された複合バルク材料に、さらに緻密化熱処理を施すことによって、最終的に得られる微細結晶高密度磁石の磁気特性向上などを図ることができる。異種材料の導入の方法としては、乾式処理や湿式処理が用いられる。また、異種材料の例としては、希土類金属、希土類合金および/または希土類化合物、鉄やその合金などが挙げられる。

30

【0104】

以下に本発明における緻密化熱処理の前に行う、多孔質材料への異種材料の導入に関して、具体的な実施形態の一例を示す。

【0105】

(1) 湿式処理による異種材料の導入

R-Fe-B系多孔質材料に施す湿式処理は、電解めっき処理、無電解めっき処理、化成処理、アルコール還元法、金属カルボニル分解法、ゾルゲル法などの方法を用いて行うことができる。このような方法によれば、化学反応により、細孔内部の多孔質材料表面に被膜や微粒子の層を形成することができる。また、有機溶媒に微粒子を分散させたコロイド溶液を用意し、R-Fe-B系多孔質材料の孔部に含浸させる方法を用いても、本発明における湿式処理を行うことができる。この場合は、多孔質材料の細孔中に導入したコロイド溶液の有機溶媒を蒸発させることにより、コロイド溶液中に分散していた微粒子の層で細孔を被覆することが可能である。これらの方法により湿式処理を行うとき、化学反応を促進したり、微粒子を多孔質材料の内部にまで確実に含浸させるため、付加的に加熱処理や超音波の印加を行ってもよい。

40

【0106】

以下、コロイド溶液を用いて行う湿式処理を詳細に説明する。

50

【0107】

コロイド溶液中に分散させる微粒子は、例えばプラズマCVD法などの気相法、ゾルゲル法などの液相法などの公知の方法によって作製され得る。液相法を採用して微粒子を作製する場合、その溶媒は、コロイド溶液の溶媒と同一であっても良いし、異なってもよい。

【0108】

微粒子の平均粒子径は100nm以下であることが好ましい。平均粒径が100nmを超えて大きくなりすぎると、R-Fe-B系多孔質材料の内部までコロイド溶液を浸透させることが困難になるからである。微粒子の粒径の下限は、コロイド溶液が安定であるかぎり、特に限定されない。一般に、微粒子の粒径が5nm未満になると、コロイド溶液の安定性が低下することが多いため、微粒子の粒径は5nm以上であることが好ましい。

10

【0109】

微粒子を分散させる溶媒は、微粒子の粒径、化学的性質などによって適宜選定されるが、R-Fe-B系多孔質材料の耐食性が高くないため、非水系の溶媒を用いることが好ましい。微粒子の凝集を防ぐために、界面活性剤などの分散剤をコロイド溶液に含有させても良い。

【0110】

コロイド溶液中における微粒子の濃度は、微粒子の粒径、化学的性質、溶媒や分散剤の種類などによって適宜選定されるが、例えば1質量%から50質量%程度までの範囲内に設定される。

20

【0111】

このようなコロイド溶液に希土類多孔質材料を浸漬すると、毛細管現象により、希土類多孔質材料の内部の細孔までコロイド溶液が浸透する。なお、多孔質材料内部へのコロイド溶液の浸透(含浸)をより確実にを行うためには、多孔質材料内部の細孔に存在していた空気を除去することが有用であるため、含浸処理は一旦減圧または真空雰囲気とした後、常圧に復圧、または加圧して行うことが有効である。

【0112】

含浸処理を行う前の多孔質材料は、研削加工などの加工屑が多孔質材料の表面における細孔を塞いでいる可能性があり、確実な含浸が妨げられる場合がある。このため、含浸の前に、超音波洗浄などにより、多孔質材料の表面を清浄化しておくことが好ましい。

30

【0113】

多孔質材料に含浸処理を行なった後、コロイド溶液中の溶媒を蒸発させる。溶媒の蒸発は、溶媒の種類によって異なり、室温大気中で十分に蒸発する場合もあるが、必要に応じて加熱および/または減圧を行うことにより、蒸発を促進させることが好ましい。

【0114】

湿式処理によって導入される材料は、細孔の全体を埋めている必要はなく、細孔表面上に存在していればよいが、少なくとも細孔表面を被覆していることが好ましい。

【0115】

次に、一例として、Ag粒子を分散したコロイド溶液を用いて、多孔質材料内部の細孔表面にAg粒子による被膜を形成する具体例について示す。

40

【0116】

後述する実施例5と同様の方法で作製した7mm×7mm×5mmサイズの多孔質材料に対し、超音波洗浄を行った後、ナノ粒子分散コロイド溶液に多孔質材料を浸漬した。このコロイド溶液は、Agナノメタルインク(アルバックマテリアル製)であり、Ag粒子の平均粒径:3~7μm、溶媒:テトラデカン、固形分濃度55~60質量%であった。ナノ粒子分散コロイド溶液はガラス製容器内に入れられ、多孔質材料を浸漬させた状態で真空デシケータ内に挿入し、減圧下に置いた。処理中の雰囲気圧力は約130Paに調整した。

【0117】

減圧により多孔質材料及びナノ粒子分散コロイド溶液内では気泡が発生した。気泡の発

50

生が止んだ後、大気圧に一旦戻した。その後、真空乾燥機内に多孔質材料を挿入し、約 130 Pa の雰囲気圧力下で 200 に加熱し、溶媒を蒸発させ、乾燥を行った。こうして、本発明による複合バルク材料のサンプルを得た。

【0118】

なお、これらの一連の作業、特に乾燥作業は、表面積が大きい多孔質材料の酸化を避けるため、可能な限りアルゴンなどの不活性ガス雰囲気（または、可能であれば真空中）で行うことが好ましい。

【0119】

図3は、含浸処理後の多孔質材料（複合バルク材料）の破断面SEM写真である。

【0120】

図3の写真における領域Aは、多孔質材料の破断面であるが、領域Bは、数nm～数十nmの微粒子によって埋められた被膜が表面に形成された細孔である。これらの微粒子被膜は、ナノ粒子分散コロイド溶液中に分散されていたAgナノ粒子が溶媒とともに多孔質材料の細孔を通して運ばれ、溶媒蒸発後も細孔内に残った微粒子によって形成されたものであると考えられる。このようなAgナノ粒子の存在による被膜は、サンプルの中心部でも観察された。

【0121】

このように多孔質材料の細孔を介して中心部まで微粒子を導入することができる。

【0122】

湿式処理によって、R-Fe-B系多孔質材料とは異なる材料が細孔内部に導入されたR-Fe-B系多孔質材料に対しては、特性の改善などを目的としてさらに加熱処理を実施しても良い。加熱処理の温度は、加熱の目的に応じて適宜設定される。ただし、加熱温度が1000以上になると、R-Fe-B系多孔質材料中の集合組織が粗大化し、磁気特性の低下を招くため、加熱温度は1000未満とすることが好ましい。加熱雰囲気は、R-Fe-B系多孔質材料の酸化や窒化による磁気特性の低下を抑制するという観点から、真空中やArなどの不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。

【0123】

以上湿式処理による異種材料の導入はHD処理やDR処理、緻密化熱処理と必ずしも連続して実行する必要はない。さらに、HD処理後の圧粉体に対して、異種材料として金属、合金および/または化合物を上記と同様の方法で導入し、その後、DR処理と緻密化熱処理を行っても構わない。この場合、HD処理後の圧粉体は粒子同士の拡散接合が進展しており、HD処理前の圧粉体よりもハンドリング性が向上しているため、容易に金属、合金および/または化合物を導入することができる。

【0124】

以上、湿式処理によって異種材料を導入する方法について述べたが、異種材料として希土類元素を導入する場合には、以下に説明する方法を好適に採用できる。

【0125】

(2) 希土類元素の導入

R-Fe-B系多孔質材料の表面および/または細孔内部に導入する希土類金属、希土類合金、希土類化合物は、少なくとも1種類の希土類元素を含んでいれば特段限定されることはない。本発明の効果を有効に発揮させるためには、Nd、Pr、Dy、Tbのうち少なくとも1種またはそれ以上を含むことが望ましい。

【0126】

希土類金属、希土類合金、希土類化合物のうちの少なくとも1種をR-Fe-B系多孔質材料の表面および/または細孔内部に導入する方法には、種々の方法があり、本発明では特に特定の方法に限定されない。使用可能な導入方法は、乾式処理と湿式処理に大別される。以下、それぞれの方法について具体的に記載する。

【0127】

(A) 乾式処理

乾式処理としては、公知のスパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティングなど

10

20

30

40

50

の物理蒸着法を用いることができる。また、希土類金属、希土類合金、希土類化合物（水素化物など）の少なくとも一種の粉末をR - Fe - B系多孔質材料と混合し、加熱することにより、希土類元素をR - Fe - B系多孔質材料中に拡散させてもよい。また、PCT / JP 2007 / 53892号（WO 2007 / 102391号国際公開パンフレット）に記載されているように、希土類含有物から希土類元素を気化・蒸着させつつ、R - Fe - B系多孔質材料中に拡散する方法（蒸着拡散法）を用いても良い。

【0128】

乾式処理時における多孔質材料の温度は、室温でもよいし、加熱によって昇温されていてもよい。ただし、温度が1000以上になると、R - Fe - B系多孔質材料中の集合組織が粗大化し、磁気特性の低下を招くため、乾式処理中における多孔質材料の温度は1000未満に設定することが好ましい。乾式処理時の温度および時間を適切に調整することにより、集合組織の粗大化を抑制することができる。このような熱処理の条件によっては多孔質材料の緻密化が進行し得るが、集合組織の粗大化を抑制するように熱処理を行うと、多孔質材料には細孔が残存する。ここで従来、十分にフルデンス化するためには、多孔質材料を加圧しながら熱処理することが必要と考えられていたが、本発明では熱処理温度と熱処理時間を適切に設定することで、集合組織の粗大化を抑制しつつ真密度の93%以上まで緻密化することができる。

10

【0129】

乾式処理時の雰囲気は、適用するプロセスによって適宜選定される。雰囲気中に酸素や窒素が存在すると、処理中の酸化や窒化によって磁気特性劣化を招来する可能性があるため、真空や不活性雰囲気（アルゴンなど）中で処理することが好ましい。

20

【0130】

（B）湿式処理

湿式処理としても、前述した公知の方法を適宜用いて行うことができる。特に、有機溶媒に微粒子を分散させた液（以下、「処理液」と称する。）を用意し、R - Fe - B系多孔質材料の孔部に含浸させる方法を好適に採用できる。この場合は、多孔質材料の細孔中に導入したコロイド溶液の有機溶媒を蒸発させることにより、処理液中に分散していた微粒子の層で細孔を被覆することが可能である。これらの方法により湿式処理を行うとき、化学反応を促進したり、微粒子を多孔質材料の内部にまで確実に含浸させるため、付加的に加熱処理や超音波の印加を行ってもよい。

30

【0131】

処理液中に分散させる微粒子は、例えばプラズマCVD法などの気相法、ゾルゲル法などの液相法などの公知の方法によって作製される。液相法を採用して微粒子を作製する場合、その溶媒（分散媒）は、処理液の溶媒と同一であってもよいし、異なってもよい。

【0132】

処理液中に分散させる微粒子は、希土類の酸化物、フッ化物、酸フッ化物の少なくとも1種を含むことが好ましい。特に、フッ化物や酸フッ化物を用いると、後述する加熱処理などによって、多孔質材料を構成する結晶粒の粒界に希土類元素を効率的に拡散させることができ、本発明の効果が大きい。

40

【0133】

微粒子の平均粒子径は1 μm以下であることが好ましい。平均粒径が1 μmを超えて大きくなりすぎると、処理液への微粒子の分散が困難になったり、R - Fe - B系多孔質材料の内部まで処理液を浸透させることが困難になるからである。平均粒子径は、0.5 μm以下がより好ましく、0.1 μm（100 nm）以下がさらに好ましい。微粒子の粒径の下限は、処理液が安定であるかぎり、特に限定されない。一般に、微粒子の粒径が1 nm未満になると、処理液の安定性が低下することが多いため、微粒子の粒径は1 nm以上であることが好ましく、3 nm以上であることがより好ましく、5 nm以上であることがさらに好ましい。

【0134】

50

微粒子を分散させる溶媒（分散媒）は、微粒子の粒径、化学的性質などによって適宜選定されるが、R - F e - B系多孔質材料の耐食性が高くないため、非水系の溶媒を用いることが好ましい。微粒子の凝集を防ぐために、界面活性剤などの分散剤を処理液に含有させたり、あらかじめ微粒子を表面処理しても良い。

【 0 1 3 5 】

処理液中における微粒子の濃度は、微粒子の粒径、化学的性質、溶媒や分散剤の種類などによって適宜選定されるが、例えば1質量%から50質量%程度までの範囲内に設定される。

【 0 1 3 6 】

このような処理液に希土類多孔質材料を浸漬すると、毛細管現象により、希土類多孔質材料の内部の細孔まで処理液が浸透する。なお、多孔質材料内部への処理液の浸透（含浸）をより確実にを行うためには、多孔質材料内部の細孔に存在していた空気を除去することが有用であるため、含浸処理は一時的に減圧または真空雰囲気とした後、常圧または加圧して行うことが有効である。

【 0 1 3 7 】

含浸処理を行う前の多孔質材料は、研削加工などの加工屑が多孔質材料の表面における細孔を塞いでいる可能性があり、確実な含浸が妨げられる場合がある。このため、含浸の前に、超音波洗浄などにより、多孔質材料の表面を清浄化しておくことが好ましい。

【 0 1 3 8 】

多孔質材料に含浸処理を行なった後、処理液中の溶媒（分散媒）を蒸発させる。溶媒の蒸発は、溶媒の種類によって異なり、室温大気中で十分に蒸発する場合もあるが、必要に応じて加熱および/または減圧を行うことにより、蒸発を促進させることが好ましい。

【 0 1 3 9 】

湿式処理によって導入される材料は、細孔の全体を埋めている必要はなく、細孔表面上に存在していればよいが、少なくとも細孔表面を被覆していることが好ましい。

【 0 1 4 0 】

以上、乾式処理や湿式処理による希土類元素の導入は、H D処理やD R処理、緻密化熱処理と必ずしも連続して実行する必要はない。さらに、H D処理後の圧粉体に対して、希土類元素を上記と同様の方法で導入し、その後、D R処理と緻密化熱処理を行っても構わない。この場合、H D処理後の圧粉体は粒子同士の拡散接合が進展しており、H D処理前の圧粉体よりもハンドリング性が向上しているため、容易に金属、合金および/または化合物を導入することができる。

【 0 1 4 1 】

このような方法で希土類導入処理を行った多孔質材料（複合バルク材料）に対して、前述した緻密化熱処理を適用すると、真密度の93%以上に緻密化した複合微細結晶高密度磁石を得ることができる。

【 0 1 4 2 】

本発明の微細結晶高密度磁石に、さらなる保磁力の向上を目的として、W O 2 0 0 6 / 0 4 3 3 4 8号国際公開パンフレットなどに記載の方法を用いて、D yやT bなどの重希土類化合物を塗布したのち拡散したり、W O 2 0 0 7 / 1 0 2 3 9 1号国際公開パンフレットに記載の方法によって、重希土類を拡散導入しても構わない。

【 0 1 4 3 】

また、本発明の微細結晶高密度磁石に、耐食性の付与などを目的として、表面処理を行っても構わない。表面処理方法としては、通常のR - F e - B系希土類焼結磁石に適用する方法が適宜採用される。具体的には、真空蒸着法やイオンプレATING法などの乾式成膜処理、めっきや化成処理などの湿式処理、電着塗装やスプレー塗装などによる樹脂被膜形成などが挙げられる。

【 0 1 4 4 】

なお、上述の方法によって得られた微細結晶高密度磁石を粉砕し、粉末化した後、ボンド磁石などの原料粉末として利用することも可能である。

10

20

30

40

50

【0145】

[実施例1]

以下の表1に示す組成の合金を用意し、上述した実施形態の製造方法により、微細結晶高密度の希土類永久磁石を作製した。表1における数値の単位は原子%である。以下、本実施例の作製方法を説明する。

【0146】

【表1】

合金	Nd	Fe	Co	B	Al	Cu	Ga
A	15.9	残余	1.0	6.2	0.5	0.1	0.1

10

【0147】

まず、表1の組成を有する急凝固合金をストリップキャスト法で作製した。得られた急凝固合金を水素吸蔵崩壊方法によって粒径 $425\mu\text{m}$ 以下の粉末に粗粉碎した後、ジェットミルを用いて粗粉末を微粉碎し、平均粒径 $4.1\mu\text{m}$ の微粉末を得た。なお、「平均粒径」は、レーザー回折式粒度分布測定装置（Symptec社製、HEROS/RODOS）における50%体積中心粒径（ D_{50} ）である。

【0148】

この微粉末をプレス装置の金型に充填し、 1.5T の磁界中において、磁界と垂直方向に 20MPa の圧力を印加して圧粉体を作製した。圧粉体の密度は、寸法と単重に基づいて計算すると、 $3.98\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

20

【0149】

次に、圧粉体に対して前述のHDDR処理を行った。具体的には、圧粉体を 100kPa （大気圧）のアルゴン流気中で 880 まで加熱し、その後、雰囲気を 100kPa （大気圧）の水素流気に切り替えた後、 880 を30分保持して水素化・不均化反応を行った。次に、 880 のまま 5.3kPa に減圧したアルゴン流気中で30分保持し、脱水素・再結合処理を行った後、さらに、 880 で 5.3kPa に減圧したアルゴン流気中で3時間30分保持し緻密化熱処理を行った。その後、大気圧Ar流気中で室温まで冷却し、実施例のサンプルを得た。サンプルの破断面におけるSEM写真を図1Aに示す。また、サンプルの磁界中成形時の配向方向に対し垂直な面をX線回折で評価し、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相を有し、容易磁化方向が成形時の磁界付与方向に配向していることを確認した。

30

【0150】

なお、緻密化熱処理（ 880 、3時間30分）を行わずに冷却したサンプルを別途作製し、評価した結果、密度が真密度の約75%で、平均結晶粒径が約 $0.5\mu\text{m}$ の微細結晶粒を有する多孔質材料となっていることを確認した。また、X線回折による構成相の評価結果から、 880 、30分の熱処理で脱水素・再結合（DR）反応が完了していることを確認した。

【0151】

また、比較例1として圧粉体を 100kPa （大気圧）のアルゴン流気中で 880 まで加熱し、その後、雰囲気を 100kPa （大気圧）の水素流気に切り替えた後、 880 を30分保持して水素化・不均化反応を行った。次に 880 で 5.3kPa に減圧したアルゴン流気中で30分保持し、脱水素・再結合処理を行ったサンプルを炉内で引き抜き 1000 まで昇温し、 1000 で 5.3kPa に減圧したアルゴン流気中で1時間保持し緻密化処理を行った。比較例1の破断面におけるSEM写真を図1B、図1Cに示す。図1Bおよび図1Cの差異は、倍率のみである。図1Bから明らかのように、 1000 まで昇温すると、粒径が $2\mu\text{m}$ を超える結晶粒が支配的となり、さらに、図1Cから明らかのように、比較例では粒径が $10\mu\text{m}$ を超える結晶粒が観察される。

40

【0152】

こうして得られたサンプルの寸法を測定し、加熱処理前の寸法と比較した。磁界方向の収縮率および金型方向の収縮率を計算し、収縮比を求めると、 1.82 であった。ここで

50

、収縮率(%)は、(加熱処理前寸法 - 加熱処理後寸法) ÷ 加熱処理前寸法 × 100で表され、収縮比は、(磁界方向の収縮率 / 金型方向の収縮率)で表される。

【0153】

また、HD処理開始時におけるサンプル中の酸素量を測定した結果は0.43質量%であり、表1のNd、Fe、Coから求めた余剰希土類量R'は5.58原子%であった。

【0154】

本実施例のサンプルでは、通常の焼結磁石とは異なり、焼結過程でHDDR処理が進行するため、各粉末粒子の内部で0.01μm~2μmの微細な結晶相からなる集合組織が形成される。

【0155】

サンプルの寸法および単重からサンプルの密度を計算すると、7.15g/cm³であった(真密度を7.60g/cm³とした時の相対密度:94.1%)。また比較例1の密度は7.47g/cm³であった。研削加工を行ったサンプルと比較例1を3.2MA/mのパルス磁界で着磁した後、磁気特性をBHトレーサー(装置名:MT R-1412(メトロン技研社製))で測定した。結果を表2に示す。実施例では実用に十分な保磁力H_{cJ}が得られているため、高い(BH)_{max}を示すのに対し、比較例1は、1000まで昇温することにより密度が向上し、高いJ_{max}及びB_rは得られているが、異常粒成長により粒径が10μmを超える結晶粒が多数存在するためH_{cJ}が200kA/m以下の低い値になっており、結果として(BH)_{max}が大きく低下し実用上問題がある。

【0156】

【表2】

サンプル	J _{max} (T)	B _r (T)	(BH) _{max} (kJ/m ³)	H _{cJ} (kA/m)	H _k (kA/m)
実施例	1.21	1.19	261	949	599
比較例1	1.35	1.34	161	183	159

【0157】

表2において、J_{max}は、着磁したサンプルの着磁方向に2テスラ(T)まで外部磁界Hを印加したときのサンプルの磁化J(T)の最大測定値である。また、H_kはB_r × 0.9となる外部磁界Hの値である。

【0158】

図4は、本実施例および比較例1について、減磁曲線を示すグラフである。グラフの縦軸は磁化J、横軸は外部磁界Hである。

【0159】

[実施例2]

実施例1で得られたサンプルの配向方向に平行な面を0.5mmまで薄型に切断、研削加工したサンプルを、4.8MA/mのパルス磁界で着磁した後、磁気特性を振動試料型磁束計(VSM:装置名VSM5(東英工業社製))で測定した。結果を表3に示す。このとき、実施例の減磁曲線は、後述する焼結磁石で見られるような加工劣化による変曲点は見られず、(BH)_{max}の低下は2%以下であった。また、参考例として薄く加工する前の試料のBHトレーサー(装置名:MT R-1412(メトロン技研社製))による測定結果も表3に示す。

【0160】

【表 3】

サンプル	J_{\max} (T)	B_r (T)	$(BH)_{\max}$ (kJ/m ³)	H_{cJ} (kA/m)	H_k (kA/m)
実施例(薄型加工後)	1.21	1.19	258	940	585
参考例(加工前)	1.21	1.19	261	949	599

【0161】

また、比較例として実施例1の合金Aを用いて、通常の焼結磁石を作製し、実施例と同じ寸法に加工したサンプルを振動試料型磁束計（VSM：装置名VSM5（東英工業社製））にて磁気特性を測定した結果、減磁曲線の外部磁界100kA/m付近に加工劣化による変曲点が見られ、 $(BH)_{\max}$ が10%以上低下することを確認した。なお、このような変曲点は、厚さ1mm以下で顕在化することが確認されたが、本発明の微細結晶高密度磁石は0.5mmの厚さに加工しても劣化が顕在化していない。

10

【0162】

以上の結果から、本発明の微細結晶高密度磁石は、焼結磁石と異なり、3mm以下（特に1mm以下）の薄い形状に加工しても磁気特性の低下がほとんどないことを確認した。

【0163】

[実施例3]

アルゴン雰囲気中において実施例1の微細結晶高密度磁石を乳鉢で粉砕し、分級することにより、粒径75～300 μ mの粉末を作製した。この粉末を円筒型のホルダに投入し、800kA/mの磁界中で配向しながらパラフィンで固定した。得られたサンプルを4.8MA/mのパルス磁界で着磁した後、磁気特性を振動試料型磁束計（VSM：装置名VSM5（東英工業社製））で測定した。なお、反磁界補正は行っていない。測定結果を表4に示す。

20

【0164】

【表 4】

合金	J_{\max} (T)	B_r (T)	$(BH)_{\max}$ (kJ/m ³)	H_{cJ} (kA/m)
A	1.19	1.12	188	859

30

【0165】

表中の J_{\max} および B_r は、サンプルの真密度が7.60g/cm³であるとして計算によって求めた。なお、 J_{\max} は、着磁したサンプルの着磁方向に2テスラ（T）まで外部磁界Hを印加したときのサンプルの磁化J（T）の測定値を、VSM測定における鏡像効果を考慮して補正した値である。このように、微細結晶高密度磁石を粉砕することによって得られる磁石粉末も優れた磁気特性を発揮する。このような磁石粉末はボンド磁石に好適に用いられる。

【0166】

[実施例4]

実施例1で用いた合金A（表5に再掲する）を用いて以下の実験を行った。実施例1と同様の方法を用いて、粗粉砕および微粉砕を行い、平均粒径4.31 μ mの微粉末を得た。なお、「平均粒径」は、レーザー回折式粒度分布測定装置（Sympatec社製、HEROS/RODOS）における50%体積中心粒径（ D_{50} ）である。

40

【0167】

【表 5】

合金	Nd	Fe	Co	B	Al	Cu	Ga
A	15.9	残余	1.0	6.2	0.5	0.1	0.1

【0168】

50

次に、表6に示すとおり、無磁界中もしくは磁界中での成形を行い、密度 3.98 g/cm^3 の圧粉体を作製した。次に、圧粉体に対して、種々のHD処理を行った。具体的には、表6に示す昇温雰囲気で 880 まで加熱し、その後、表6に示す雰囲気に切り替えた後、 880 で表6に示す時間保持して水素化・不均化反応を行った。その後、 880 のまま、 5.3 kPa に減圧したアルゴン流気中で 30 分保持し、脱水素・再結合処理を行った後、さらに、 880 で 5.3 kPa に減圧したアルゴン流気中で 3 時間 30 分保持し緻密化熱処理を行った。その後、大気圧Ar流気中で室温まで冷却し、実施例のサンプルを得た。

【0169】

【表6】

合金	成形時磁界付与	昇温雰囲気	HD処理雰囲気	HD処理時間	実験No.
A	無	H ₂ (大気圧)	H ₂ (大気圧)	30分	A-(1)
	有	H ₂ (大気圧)	H ₂ (大気圧)	30分	A-(2)
	有	H ₂ +Ar(2:1,大気圧)	H ₂ +Ar(2:1,大気圧)	30分	A-(3)
	有	Ar(大気圧)	H ₂ (大気圧)	30分	A-(4)
	有	Ar(大気圧)	H ₂ +Ar(2:1,大気圧)	30分	A-(5)
	有	Ar(大気圧)	H ₂ +Ar(2:1,大気圧)	1時間	A-(6)
	有	真空	H ₂ (125kPa(加圧))	30分	A-(7)

【0170】

得られた個々のサンプルの破断面を観察した結果、図1Aと同様の態様を有する微細結晶の集合組織で構成されていることを確認した。

【0171】

次に、サンプルの表面を表面研削盤で加工し、加工後のサンプルの寸法および単重からサンプルの密度を計算し、真密度を 7.60 g/cm^3 とした時の相対密度も計算した。結果を表7に示す。研削加工を行ったサンプルを 3.2 MA/m のパルス磁界で着磁した後、磁気特性をBHトレーサー（装置名：MTR-1412（メトロン技研社製））で測定した。結果を表7に示す。なお、表7において、 J_{max} は、着磁したサンプルの着磁方向に 2 Tesla (T) まで外部磁界Hを印加したときのサンプルの磁化J(T)の最大測定値である。また、 H_k は、実施例1と同様、 $B_r \times 0.9$ となる外部磁界Hの値である。

【0172】

【表7】

実験No.	密度 (g/cm^3)	相対密度 (%)	B_r (T)	H_{cJ} (kA/m)	$(BH)_{\text{max}}$ (kJ/m^3)	B_r/J_{max}	H_k/H_{cJ}
A-(1)	7.20	94.7	0.71	978	83	0.80	0.34
A-(2)	7.21	94.9	0.79	897	96	0.87	0.42
A-(3)	7.15	94.1	1.24	480	237	0.96	0.68
A-(4)	7.30	96.1	1.19	949	261	0.98	0.63
A-(5)	7.15	94.1	1.28	328	229	0.99	0.87
A-(6)	7.24	95.3	1.22	916	276	0.99	0.62
A-(7)	7.13	93.8	1.02	950	196	0.96	0.56

【0173】

本実験結果から、いずれの作製条件においても本発明の態様を有する微細結晶高密度磁石が得られることがわかった。また、圧粉体（成形体）を作製するに際して磁界配向を行った方が高い磁気特性の磁石が得られることを確認した。さらに、昇温時の雰囲気を不活性ガスまたは低水素分圧の雰囲気とすることによって、 B_r/J_{max} ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相の配向度を示す指標)が向上することがわかった。加えて、HD処理の雰囲気を低水素分圧雰囲気とすることにより、さらに高い B_r/J_{max} を得ることができ、より高い磁

10

20

30

40

50

気特性の微細結晶高密度磁石が得られることがわかった。

【0174】

[実施例5]

以下の表8に示す狙い組成の急凝固合金B～Fをストリップキャスト法で作製した。得られた急凝固合金を実施例1と同様の方法を用いて、粗粉碎および微粉碎、磁界中での成形を行い、密度 $3.85 \sim 4.02 \text{ g/cm}^3$ の圧粉体を作製した。なお、微粉末の平均粒径は、表8に示すとおりである（測定方法は実施例1と同じで、50%中心粒径(D_{50})を平均粒径とする）。

【0175】

【表8】

合金	狙い組成 (at%)	微粉碎粉 D_{50} (μm)	HD処理温度・時間
B	$\text{Nd}_{15.9}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{B}_{6.2}$	4.20	$880^\circ\text{C} \times 30\text{分}$
C	$\text{Nd}_{15.9}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{6.2}$	4.15	$880^\circ\text{C} \times 30\text{分}$
D	$\text{Nd}_{15.3}\text{Dy}_{0.6}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{8.0}\text{B}_{6.2}\text{Ga}_{0.5}$	4.27	$840^\circ\text{C} \times 2\text{時間}$
E	$\text{Nd}_{15.9}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{3.0}\text{Ni}_{1.0}\text{B}_{6.2}\text{Ga}_{0.1}$	4.31	$860^\circ\text{C} \times 30\text{分}$
F	$\text{Nd}_{15.9}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{3.0}\text{B}_{6.2}\text{C}_{0.2}\text{Ga}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}$	4.19	$860^\circ\text{C} \times 30\text{分}$

10

【0176】

次に、圧粉体に対して、前述のHDDR処理を行った。具体的には、圧粉体を 100 kPa （大気圧）のアルゴン流気中で表8に示すHD温度まで加熱し、その後、雰囲気を 100 kPa （大気圧）の水素流気に切り替えた後、表8に示すHD温度・時間で保持して水素化・不均化反応を行った。その後、表8のHD温度のまま、 5.3 kPa に減圧したアルゴン流気中で30分保持し、脱水素・再結合処理を行った後、さらに、 880 まで昇温して 5.3 kPa に減圧したアルゴン流気中で3時間30分保持し緻密化熱処理を行った。次に、大気圧アルゴン流気中で室温まで冷却し、実施例のサンプルを得た。得られた個々のサンプルの破断面を観察した結果、図1Aと同様の態様を有する微細結晶の集合組織で構成されていることを確認した。

20

【0177】

次に、サンプルの表面を表面研削盤で加工し、加工後のサンプルの寸法および単重からサンプルの密度を計算し、真密度を 7.60 g/cm^3 とした時の相対密度も計算した。結果を表9に示す。研削加工を行ったサンプルを 3.2 MA/m のパルス磁界で着磁した後、磁気特性をBHトレーサー（装置名：MTR-1412（メトロン技研社製））で測定した。結果を表9に示す。なお、表9において、 J_{max} は、着磁したサンプルの着磁方向に2テスラ（T）まで外部磁界Hを印加したときのサンプルの磁化J（T）の最大測定値である。また、 H_k は、実施例1と同様、 $B_r \times 0.9$ となる外部磁界Hの値である。

30

【0178】

【表9】

合金	密度 (g/cm^3)	相対密度 (%)	B_r (T)	H_{cJ} (kA/m)	$(BH)_{\text{max}}$ (kJ/m^3)	B_r/J_{max}	H_k/H_{cJ}
B	7.36	96.8	0.96	380	142	0.94	0.36
C	7.34	96.6	1.16	554	163	0.96	0.38
D	7.15	94.1	1.03	1306	174	0.95	0.58
E	7.20	94.7	1.12	830	183	0.96	0.55
F	7.13	93.8	1.15	872	238	0.97	0.65

40

【0179】

本検討の結果から、いずれのR-T-Q合金組成においても、優れた角形性を有した微細結晶高密度磁石が得られることを確認するとともに、Feの一部をCoやNiで置換し

50

ても同様の効果が得られることを確認した。

【 0 1 8 0 】

[実施例 6]

以下の表 1 0 に示す狙い組成の急凝固合金 G ~ N をストリップキャスト法で作製した。なお、合金 J は実施例 1 の合金 A と同一のものである。得られた急凝固合金を実施例 1 と同様の方法を用いて、粗粉碎および微粉碎、磁界中での成形を行い、密度 $3.85 \sim 4.02 \text{ g/cm}^3$ の圧粉体を作製した。なお、微粉末の平均粒径は、表 1 0 に示すとおりである（測定方法は実施例 1 と同じで、50% 中心粒径 (D_{50}) を平均粒径とする）。

【 0 1 8 1 】

【 表 1 0 】

合金	狙い組成 (at%)	微粉碎粉 D_{50} (μm)
G	$\text{Nd}_{15.9}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{6.2}\text{Ga}_{0.1}$	4.14
H	$\text{Nd}_{15.9}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{6.2}\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.5}$	4.14
I	$\text{Nd}_{15.9}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{6.2}\text{Ga}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}$	4.43
J	$\text{Nd}_{15.9}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{6.2}\text{Ga}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Al}_{0.5}$	4.31
K	$\text{Nd}_{15.9}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{6.2}\text{Ga}_{0.1}\text{Cu}_{0.2}\text{Al}_{0.5}$	4.49
L	$\text{Nd}_{15.9}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{6.2}\text{Ga}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Al}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}$	4.25
M	$\text{Nd}_{15.9}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{6.2}\text{Ga}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.1}$	4.27
N	$\text{Nd}_{15.9}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Co}_{1.0}\text{B}_{6.2}\text{Ga}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{0.1}$	4.22

10

20

【 0 1 8 2 】

次に、圧粉体に対して、前述の HDDR 処理を行った。具体的には、圧粉体を 100 kPa (大気圧) のアルゴン流気中で 880 まで加熱し、その後、雰囲気を 100 kPa (大気圧) の水素流気に切り替えた後、 880 で 30 分間保持して水素化・不均化反応を行った。その後、 880 のまま、 5.3 kPa に減圧したアルゴン流気中で 30 分保持し、脱水素・再結合処理を行った後、さらに、 880 で 5.3 kPa に減圧したアルゴン流気中で 3 時間 30 分保持し緻密化熱処理を行った。次に、大気圧アルゴン流気中で室温まで冷却し、実施例のサンプルを得た。得られた個々のサンプルの破断面を観察した結果、図 1 A と同様の態様を有する微細結晶の集合組織で構成されていることを確認した。

30

【 0 1 8 3 】

次に、サンプルの表面を表面研削盤で加工し、加工後のサンプルの寸法および単重からサンプルの密度を計算し、真密度を 7.60 g/cm^3 とした時の相対密度も計算した。結果を表 1 1 に示す。研削加工を行ったサンプルを 3.2 MA/m のパルス磁界で着磁した後、磁気特性を BH トレーサー (装置名: MTR-1412 (メトロン技研社製)) で測定した。結果を表 1 1 に示す。なお、表 1 1 において、 J_{max} は、着磁したサンプルの着磁方向に 2 テスラ (T) まで外部磁界 H を印加したときのサンプルの磁化 J (T) の最大測定値である。また、 H_k は、実施例 1 と同様、 $B_r \times 0.9$ となる外部磁界 H の値である。

40

【 0 1 8 4 】

【表 1 1】

合金	密度 (g/cm^3)	相対密度 (%)	B_r (T)	H_{cJ} (kA/m)	$(BH)_{\max}$ (kJ/m^3)	B_r/J_{\max}	H_k/H_{cJ}
G	7.25	95.4	1.16	840	217	0.97	0.42
H	7.32	96.4	1.14	792	200	0.96	0.40
I	7.07	93.0	1.18	938	260	0.98	0.68
J	7.15	94.0	1.19	949	261	0.98	0.63
K	7.08	93.2	1.21	748	278	0.99	0.83
L	7.07	93.0	1.17	934	254	0.98	0.69
M	7.17	94.3	1.20	921	269	0.99	0.65
N	7.18	94.5	1.20	1006	271	0.99	0.67

10

【 0 1 8 5 】

図 5 A は合金 J、図 5 B は合金 K、図 5 C は合金 L、図 5 D は合金 M、図 5 E は合金 N から作製した微細結晶高密度磁石の破断面における SEM 写真である。いずれの写真に示される試料でも、粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の結晶粒が支配的であるが、図 5 A の試料では $10 \mu\text{m}$ 以上の大きさに異常粒成長が生じた領域が見られる。これに対し、図 5 B ~ E の試料では、Cu 添加量を増加したり、Zr、Nb、Ti を添加したことにより、緻密化熱処理時の異常粒成長が抑制されている。このような異常粒成長抑制の効果は、本実施例において添加した Zr、Nb、Ti のほかに、V、Cr、Mo、Hf、Ta、W の添加によっても得られることを別途確認している。

20

【 0 1 8 6 】

合金 G に対し、Al を添加した合金 H は密度がより向上することを確認した。また、Cu を添加した合金 I では、試料の配向性を示す B_r / J_{\max} が向上していることを確認した。さらに合金 J に対し、Cu を多量に添加した合金 K では、 B_r / J_{\max} がさらに向上するとともに、図 5 A および図 5 B に示すように、緻密化熱処理時の異常粒成長が抑制された。

【 0 1 8 7 】

本検討の結果から、本発明の R - T - Q 合金組成に種々の元素を添加しても優れた角形性を有した微細結晶高密度磁石が得られるとともに、添加元素により、緻密化の促進や異常粒成長の抑制、主相 ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相) の配向度向上などの効果が得られることを確認した。

30

【 0 1 8 8 】

[実施例 7]

実施例 6 における合金 L を用いて焼結磁石 (比較例) を作製し、実施例 6 と同様の方法で作製した同組成の微細結晶高密度磁石と温度特性を比較した。2 つのサンプルを $3.2 \text{ MA}/\text{m}$ のパルス磁界で着磁した後、 20 、 60 、 100 、 140 における磁気特性を BH トレーサー (装置名: MTR - 1927 (メトロン技研社製)) で測定した。表 1 2 に実施例の測定結果、表 1 3 に比較例の測定結果を示す。

40

【 0 1 8 9 】

本検討の結果から、焼結磁石に比べ本発明による実施例は、 20 に対する各温度における H_{cJ} の温度係数 ($H_{cJ} / T \times 100 / H_{cJ} (20)$) が優れている (温度による変化がより少ない) ことを確認した。なおここで H_{cJ} は、各測定温度における H_{cJ} の値から 20 における H_{cJ} の値を引いた値、 T は各測定温度から 20 () を引いた値である。本来、室温の H_{cJ} が高いサンプルの方が H_{cJ} の温度係数が優れているが、実施例は室温の H_{cJ} が比較例に比べ低いにも関わらず、 H_{cJ} の温度係数が優れているため、 100 、 140 における H_{cJ} の値は逆転している。

【 0 1 9 0 】

【表 1 2】

	温度 (°C)	H _{cJ} (kA/m)	H _{cJ} の温度係数 (%/°C)
実施例	20	997	-
	60	779	-0.548
	100	574	-0.530
	140	391	-0.507

【 0 1 9 1 】

10

【表 1 3】

	温度 (°C)	H _{cJ} (kA/m)	H _{cJ} の温度係数 (%/°C)
比較例(焼結磁石)	20	1140	-
	60	830	-0.680
	100	562	-0.634
	140	377	-0.558

【 0 1 9 2 】

20

[実施例 8]

Nd_{12.8}Fe_{ba1}Co_{16.0}B_{6.5}Ga_{0.5}Zr_{0.1}の組成で、平均粒径75~300 μmの通常HDDR磁粉を用意し、200 MPaの圧力で磁界中成形して圧粉体を作製した。この圧粉体を700、50 MPaでホットプレスし、高密度のバルク磁石(比較例2)を作製した。また実施例5における合金Lを用いて、実施例5と同様の方法で作製した微細結晶高密度磁石を用意し、両者の作製法の違いにおける組織の違いを、研磨面のSEMによる倍率1000倍の反射電子像(図6A~D)で比較した。図6Aは、実施例における研磨面のSEM写真である。また図6Bは比較例2における研磨面のSEM写真である。写真の灰色の部分にR₂Fe₁₄B相から形成される主相部分である。また、白色の部分が希土類リッチな組成からなる希土類リッチ相部分である。それぞれの組織は、原料粉末の粒子径の履歴をある程度残した組織になっており、比較例2の組織に比べ、本発明による実施例の組織は、希土類リッチ相が細かく分散した組織になっていることを確認した。写真の80×80 μm領域を、画像処理ソフト(ソフト名:WinROOF(三谷商事社製))を用いて2値化処理し、希土類リッチ相部分の80×80 μmあたりの個数を計測した。図6Cは、図6Aを画像処理して希土類リッチ相を抽出した写真である。抽出された希土類リッチ相の個数は1236個であり、単位面積あたりで1.9×10⁵個/mm²であった。さらにそのうち1 μm²以上10 μm²以下の希土類リッチ相の個数は196個であり、単位面積あたりで3.1×10⁴個/mm²であった。一方、図6Dは、図6Bを画像処理した写真であり、希土類リッチ相の個数は498個であり、単位面積あたりで0.8×10⁵個/mm²であった。さらにそのうち1 μm²以上10 μm²以下の希土類リッチ相の個数は39個であり、単位面積あたりで0.6×10⁴個/mm²であった。このように、本発明の微細結晶高密度磁石の組織は希土類リッチ相の塊が多く、細かく分散した組織になっている。一方、HDDR磁粉を用いたり、平均粒径20 μm超の粉末を用いたりして作製したサンプルの組織は希土類リッチ相の塊の個数は少なく、粗い分散組織になっている。

30

40

【 0 1 9 3 】

[実施例 9]

まず、実施例1と同様の圧粉体を、同じ合金から作製した。次に、圧粉体に対して前述のHDDR処理を行った。具体的には、圧粉体を100 kPa(大気圧)のアルゴン流気中で880 °Cまで加熱し、その後、雰囲気圧を100 kPa(大気圧)の水素流気に切り替

50

えた後、880 を30分保持して水素化・不均化反応を行った。次に、880 のまま5.3 kPaに減圧したアルゴン流気中で30分保持し、脱水素・再結合処理を行った。その後、大気圧Ar流気中で室温まで冷却することで密度5.62 g/cm³の多孔質材料を作製した。次に、この多孔質材料を外周刃切断機および研削加工機により7mm×7mm×5mmのサイズに加工した。この加工による多孔質材料の割れ、欠けは観察されなかった。多孔質材料に対する超音波洗浄を行った後、ナノ粒子分散コロイド溶液に多孔質材料を浸漬した。このコロイド溶液は、Coナノ粒子を分散させたコロイド溶液であり、Co粒子の平均粒径：約10 μm、溶媒：テトラデカン、固形分濃度60質量%であった。ナノ粒子分散コロイド溶液はガラス製容器内に入れられ、多孔質材料を浸漬させた状態で真空デシケータ内に挿入し、減圧下に置いた。処理中の雰囲気圧力は約130 Paに調整した。

10

【0194】

減圧により多孔質材料及びナノ粒子分散コロイド溶液内では気泡が発生した。気泡の発生が止んだ後、大気圧に一旦戻した。その後、真空乾燥機内に多孔質材料を挿入し、約130 Paの雰囲気圧力下で200 に加熱し、溶媒を蒸発させ、乾燥を行った。こうして、複合バルク材料のサンプルを得た。

【0195】

上記の方法により得られた複合バルク材料をアルゴン流気中で880 まで昇温し、3時間30分保持し緻密化熱処理を行った。その後、大気圧Ar流気中で室温まで冷却し、実施例のサンプルを得た。サンプルの密度は7.13 g/cm³であった。

20

【0196】

本実施例のサンプルについて、3.2 MA/mのパルス磁界で着磁した後、磁気特性をBHトレーサー（装置名：MTR-1412（メトロン技研社製））で測定した。結果を表14に示す。また、参考例として、実施例1と同様のサンプルである含浸処理を行うことなく緻密化熱処理まで行ったサンプルの磁気特性も参考例として表14に示す。

【0197】

【表14】

	B _r (T)	(BH) _{max} (kJ/m ³)	H _{cJ} (kA/m)
実施例(含浸あり)	1.23	286	896
参考例(含浸なし)	1.19	261	949

30

【0198】

本実施例では、ナノ粒子分散コロイド溶液に多孔質材料の全体を浸漬したが、毛細管現象を利用して溶液を多孔質材料の内部に浸透させることができるため、多孔質材料の一部のみをナノ粒子分散コロイド溶液に浸漬させてもよい。

【0199】

以上の結果からわかるように、本発明の方法を用いて作製された微細結晶高密度磁石では、多孔質材料に含浸処理を行うことなく、そのまま緻密化熱処理により高密度化した参考例の磁石に比べて残留磁束密度B_rが向上した。また、実施例では容易磁化方向の減磁曲線に変曲点が見られず、本実施例の微細結晶高密度磁石が硬磁性相(Nd₂Fe₁₄B型化合物)及び軟磁性相(金属ナノ粒子)が混在するコンポジット磁石としての挙動を示し、軟磁性相の存在によるものと考えられる、B_rの向上を確認した。

40

【0200】

[実施例10]

実施例9と同様の方法によって作製した、多孔質材料を外周刃切断機および研削加工機により、7mm×7mm×5mmのサイズに加工した。この加工による多孔質材料の割れ、欠けは観察されなかった。多孔質材料に対する超音波洗浄を行った後、ナノ粒子分散コロイド溶液に多孔質材料を浸漬した。このコロイド溶液は、表面が酸化されたFeナノ粒

50

子を分散させたコロイド溶液であり、Fe粒子の平均粒径：約7nm、溶媒：ドデカン、固形分濃度1.5体積%であった。ナノ粒子分散溶液は、ガラス製容器内に入れられ、多孔質材料を浸漬させた状態で真空デシケータ内に挿入し、減圧下に置いた。処理中の雰囲気圧力は約130kPaに調整した。

【0201】

減圧により多孔質材料及びナノ粒子分散コロイド溶液内では気泡が発生した。気泡の発生が止んだ後、大気圧に一旦戻した。その後、真空乾燥機内に多孔質材料を挿入し、約130Paの雰囲気圧力下で200に加熱し、溶媒を蒸発させ、乾燥を行った。こうして、本発明による複合バルク材料のサンプルを得た。

【0202】

得られたサンプルの破断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した結果を図7に示す。図3と同様、領域A(多孔質材料の破断面)と領域Bで特徴づけられる破断面が観察された。エネルギー分散型検出器(EDX)を用いて、領域Aと領域BにおけるFe元素の強度(存在量)を比較した結果、領域BのFeの強度が高いことから、領域Bには、ナノ粒子分散コロイド溶液中に分散されていたFeナノ粒子が溶媒とともに多孔質材料の細孔を通過して運ばれ、溶媒蒸発後も細孔内に残った微粒子によって形成されたものであると考えられる。

【0203】

上記の方法により得られた複合バルク材料をアルゴン流気中で880まで昇温し、3時間30分保持し緻密化熱処理を行った。その後、大気圧Ar流気中で室温まで冷却し、実施例のサンプルを得た。サンプルの密度は7.10g/cm³であった。

【0204】

本実施例のサンプルについて、3.2MA/mのパルス磁界で着磁した後、磁気特性をBHトレーサー(装置名: MTR-1412(メトロン技研社製))で測定した。結果を表15に示す。また、参考例として、実施例1と同様のサンプルである含浸処理を行うことなく緻密化熱処理まで行ったサンプルの磁気特性も参考例として表15に示す。

【0205】

【表15】

	B _r (T)	(BH) _{max} (kJ/m ³)	H _{cJ} (kA/m)
実施例(含浸あり)	1.25	291	870
参考例(含浸なし)	1.19	261	949

【0206】

本実施例では、ナノ粒子分散コロイド溶液に多孔質材料の全体を浸漬したが、毛細管現象を利用して溶液を多孔質材料の内部に浸透させることができるため、多孔質材料の一部のみをナノ粒子分散コロイド溶液に浸漬させてもよい。

【0207】

以上の結果からわかるように、本発明の方法を用いて作製された微細結晶高密度磁石では、多孔質材料に含浸処理を行うことなく、そのまま緻密化熱処理により高密度化した参考例の磁石に比べて残留磁束密度B_rが向上した。また、実施例では容易磁化方向の減磁曲線に変曲点が見られず、本実施例の微細結晶高密度磁石が硬磁性相(Nd₂Fe₁₄B型化合物相)及び軟磁性相(金属ナノ粒子)が混在するコンポジット磁石としての挙動を示すことを確認した。

【0208】

[実施例11]

まず、実施例9と同一の多孔質材料を用意する。次に、この多孔質材料を外周刃切断機および研削加工機により20mm×20mm×20mmのサイズに加工した。この加工による多孔質材料の割れ、欠けは観察されなかった。多孔質材料に対する超音波洗浄を行っ

10

20

30

40

50

た後、 DyF_3 微粒子分散液に多孔質材料を浸漬した。これは、粒径 $0.05 \sim 0.5 \mu m$ の DyF_3 微粒子をドデカンに分散させた液である。 DyF_3 微粒子分散液はガラス製容器内に入れられ、多孔質材料を浸漬させた状態で真空デシケータ内に挿入し、減圧下に置いた。処理中の雰囲気圧力は約 $130 Pa$ に調整した。

【0209】

減圧により多孔質材料及び DyF_3 微粒子分散液内では気泡が発生した。気泡の発生が止んだ後、大気圧に一旦戻した。その後、真空乾燥機内に多孔質材料を挿入し、約 $130 Pa$ の雰囲気圧力下で 200 に加熱し、溶媒を蒸発させ、乾燥を行った。こうして、本発明による複合バルク材料のサンプルを得た。

【0210】

上記の方法により得られた複合バルク材料をアルゴン流気中で 880 まで昇温し、3時間30分保持し緻密化熱処理を行った。その後、大気圧 Ar 流気中で室温まで冷却し、実施例のサンプルを得た。サンプルの密度は $7.11 g/cm^3$ であった。

【0211】

本実施例のサンプルについて、 $3.2 MA/m$ のパルス磁界で着磁した後、磁気特性をBHトレーサー（装置名：MTR-1412（メトロン技研社製））で測定した。結果を表16に示す。また、参考例として、実施例1と同様のサンプルである含浸処理を行うことなく緻密化熱処理まで行ったサンプルの磁気特性も参考例として表16に示す。

【0212】

【表16】

	B_r (T)	$(BH)_{max}$ (kJ/m^3)	H_{cJ} (kA/m)
実施例(含浸あり)	1.17	258	1250
参考例(含浸なし)	1.19	261	949

【0213】

本実施例では、 DyF_3 微粒子分散液に多孔質材料の全体を浸漬したが、毛細管現象を利用して溶液を多孔質材料の内部に浸透させることができるため、多孔質材料の一部のみを DyF_3 微粒子分散液に浸漬させてもよい。

【0214】

以上の結果からわかるように、本発明の方法を用いて作製された微細結晶高密度磁石では、多孔質材料に含浸処理を行うことなく、そのまま緻密化熱処理により高密度化した参考例の磁石に比べて固有保磁力 H_{cJ} が向上した。

【0215】

[実施例12]

以下の表17に示す狙い組成の合金OおよびPを作製した。なお、合金Oは実施例1の合金Aと同一のものである。一方、合金Pは合金Oと同一の狙い組成の合金を高周波溶解法によって溶解した後、水冷鋳型に鋳込んで作製したインゴットを Ar 雰囲気 1000×8 時間で均質化熱処理したものである。いずれの合金も実施例1と同様の方法を用いて、粗粉碎および微粉碎、磁界中での成形を行い、密度 $3.76 \sim 4.12 g/cm^3$ の圧粉体を作製した。なお、微粉末の平均粒径は、表17に示すとおりである（測定方法は実施例1と同じで、 50% 中心粒径(D_{50})を平均粒径とする）。

【0216】

また、比較例2として合金Pを金属製乳鉢で粉碎し、ふるい機にて $38 \sim 75 \mu m$ に分級した粉末も用意し、磁界中成形して、密度 $4.26 g/cm^3$ の圧粉体を作製した。

【0217】

【表 17】

	合金	狙い組成 (at%)	原料合金作製方法	微粉碎粉D ₅₀ (μm)
実施例	O	Nd _{15.9} Fe _{ba1} Co _{1.0} B _{6.2} Ga _{0.1} Cu _{0.1}	ストリップキャスト	4.31
	P	Nd _{15.9} Fe _{ba1} Co _{1.0} B _{6.2} Ga _{0.1} Cu _{0.1}	インゴット	4.60
				16.80
比較例2				38~75 μm (ふるい機)

【0218】

10

次に、圧粉体に対して、前述のHDDR処理と緻密化熱処理を行った。具体的には、圧粉体を100kPa（大気圧）のアルゴン流気中で880℃まで加熱し、その後、雰囲気圧を100kPa（大気圧）の水素流気に切り替えた後、880℃で30分保持して水素化・不均化反応を行った。その後、880℃のまま、5.3kPaに減圧したアルゴン流気中で30分時間保持し、脱水素・再結合処理を行った後、さらに、880℃で5.3kPaに減圧したアルゴン流気中で3時間30分保持し緻密化熱処理を行った。次に、大気圧アルゴン流気中で室温まで冷却し、実施例のサンプルを得た。得られた個々のサンプルの破断面を観察した結果、図1Aと同様の態様を有する微細結晶の集合組織で構成されていることを確認した。

【0219】

20

次に、サンプルの表面を表面研削盤で加工し、加工後のサンプルの寸法および単重からサンプルの密度を計算し、真密度を7.60g/cm³とした時の相対密度も計算した。結果を表18に示す。なお、加工による磁石の割れなどは見られないことから、サンプルは十分な機械強度を有していることを確認した。また、比較例2は粉末粒径が粗く、粉同士の接触面積が小さいため緻密化熱処理を行っても密度が向上せず、さらに十分な強度を有していなかったため加工中に崩壊してしまった。研削加工を行った実施例のサンプルを3.2MA/mのパルス磁界で着磁した後、磁気特性をBHトレーサー（装置名：MTR-1412（メトロン技研社製））で測定した。結果を表18に示す。なお、表18において、J_{max}は、着磁したサンプルの着磁方向に2テスラ（T）まで外部磁界Hを印加したときのサンプルの磁化J（T）の最大測定値である。また、H_kは、実施例1と同様、B_r×0.9となる外部磁界Hの値である。

30

【0220】

【表 18】

	合金	微粉碎粉D ₅₀ (μm)	密度 (g/cm ³)	相対密度 (%)	B _r (T)	H _{cJ} (kA/m)	(BH) _{max} (kJ/m ³)	B _r /J _{max}	H _k /H _{cJ}
実施例	O	4.31	7.15	94.0	1.19	949	261	0.98	0.63
		4.60	7.13	93.8	1.15	960	257	0.97	0.58
		16.80	7.08	93.2	1.07	986	189	0.95	0.52
比較例2	P	38~53 μm (ふるい機)	加工時に崩壊したため測定値なし						

40

【0221】

本検討の結果から、種々の原料作製方法に対しても、優れた角形性を有した微細結晶高密度磁石が得られることを確認した。また、-Fe相が生成しにくい急冷法としてストリップキャスト法を適用することにより、比較的高いH_k/H_{cJ}が得られることを確認した。さらに、原料粉末の平均粒径を10 μm 以下とすることで、緻密化が促進されて、より高い密度の微細結晶高密度磁石が得られることを確認した。

【産業上の利用可能性】

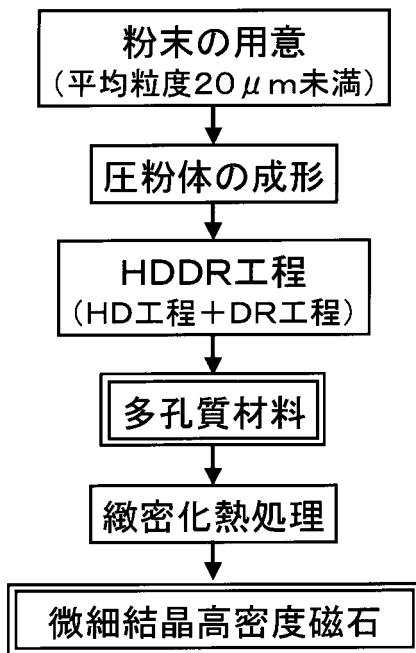
【0222】

本発明の微細結晶高密度磁石は、ボンド磁石に比べて高い磁気特性、特に優れた角型性

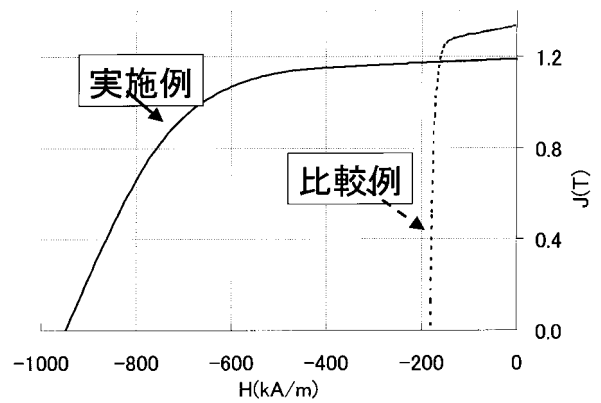
50

を示し、かつ、従来の焼結磁石では劣化してしまう形状でも高い磁気特性を発揮するため、従来のボンド磁石や焼結磁石が用いられてきた種々の用途に好適に利用され得る。

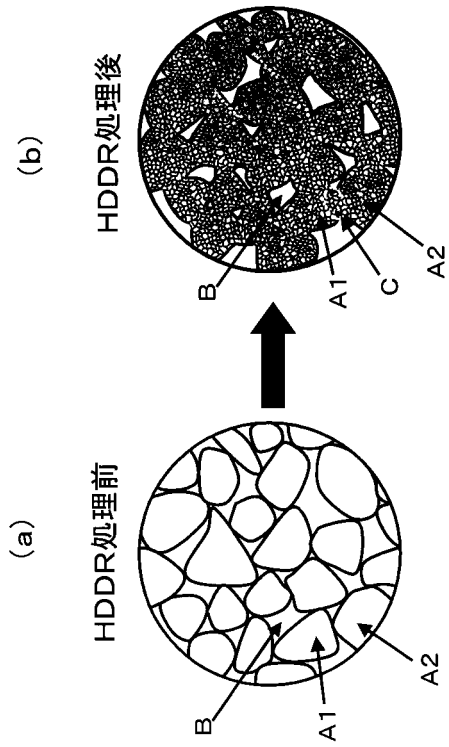
【図2】



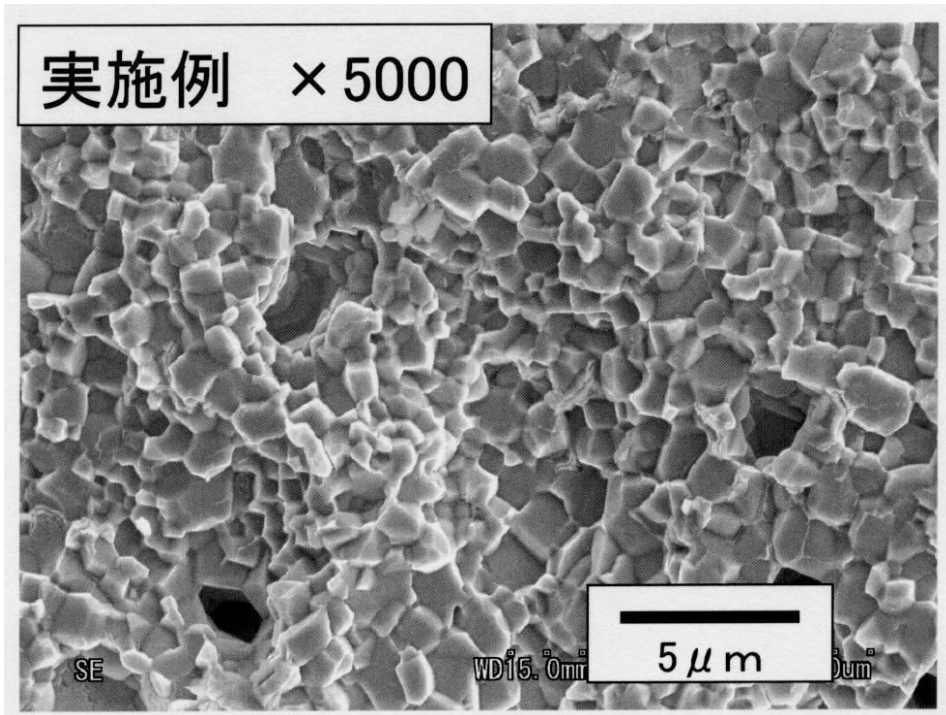
【図4】



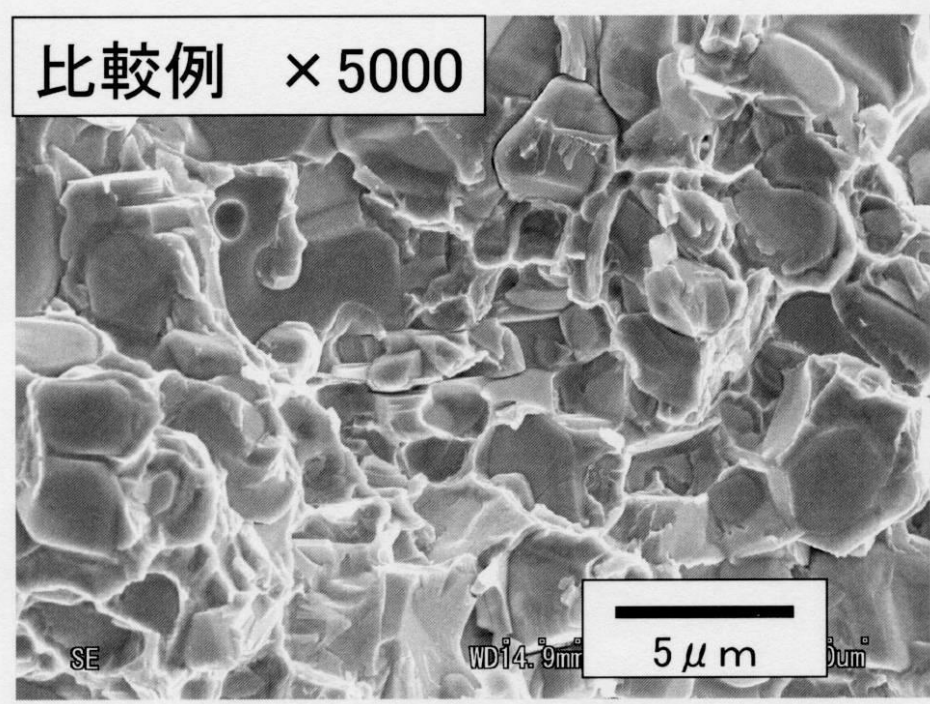
【 図 8 】



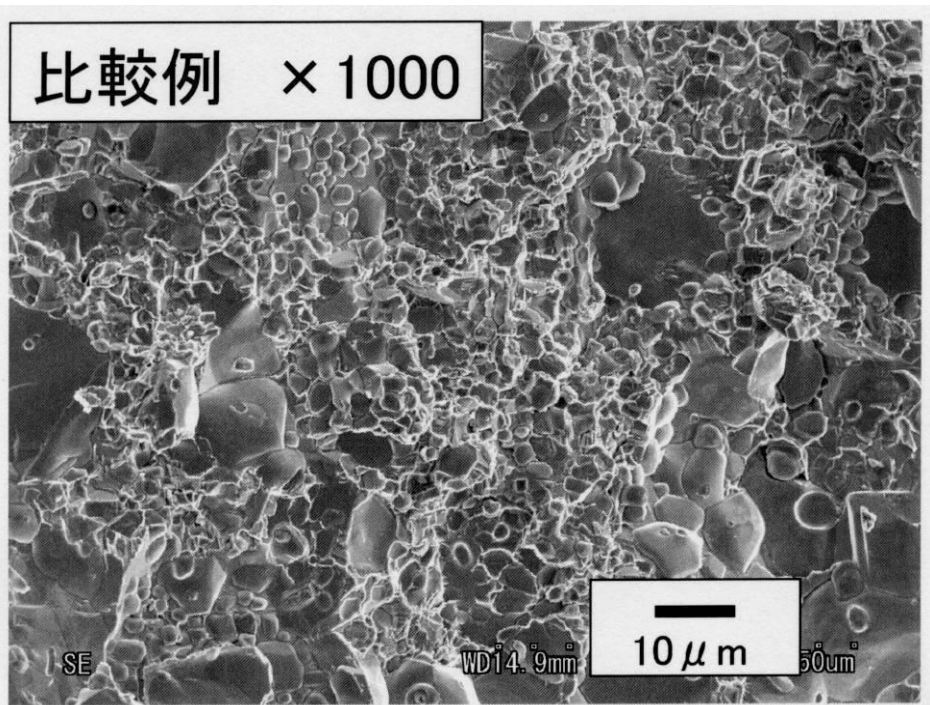
【 図 1 A 】



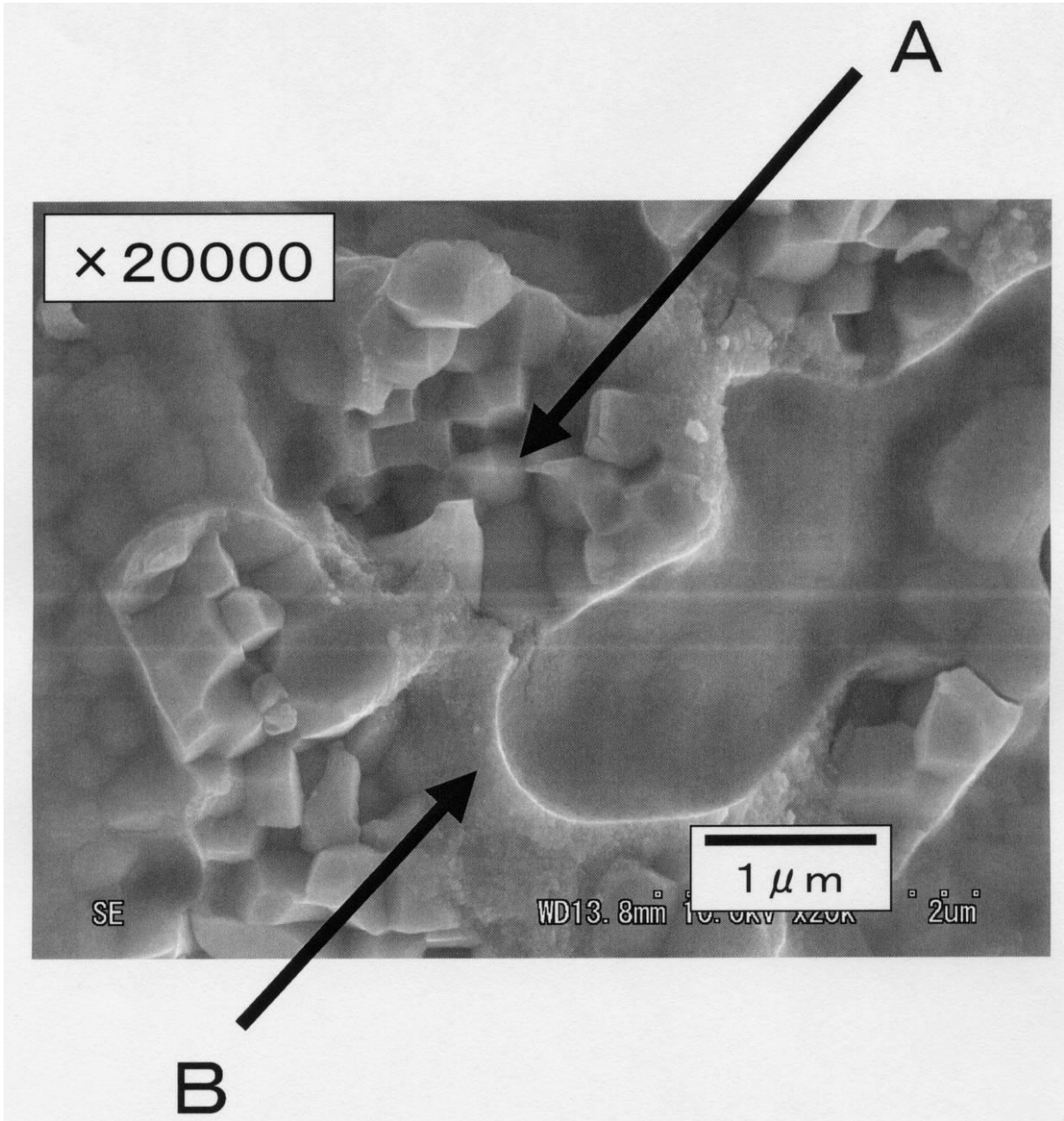
【図1B】



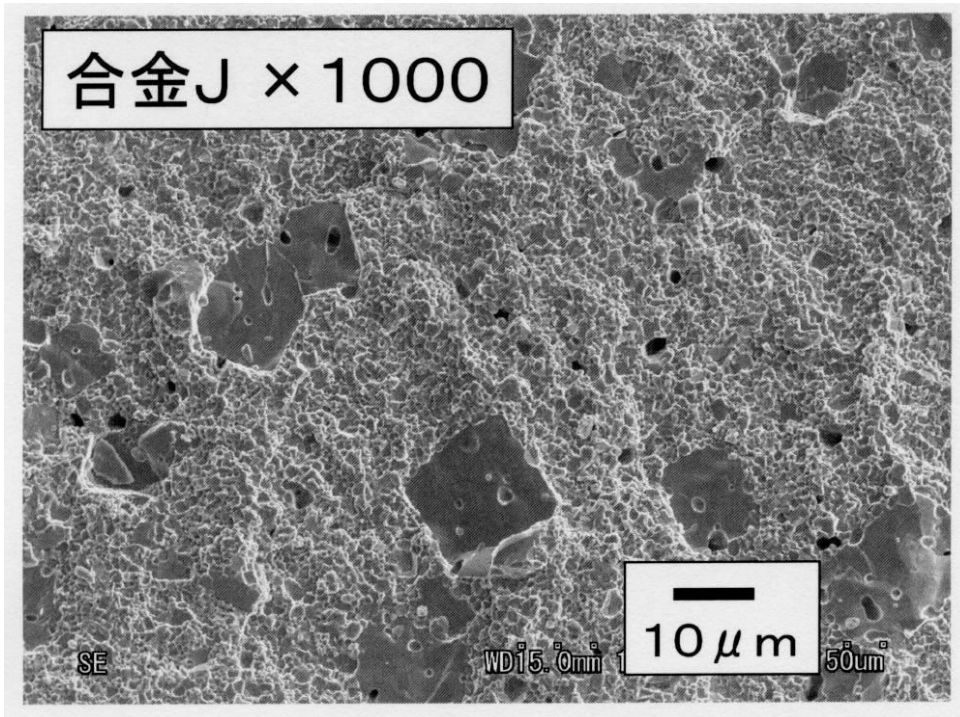
【図1C】



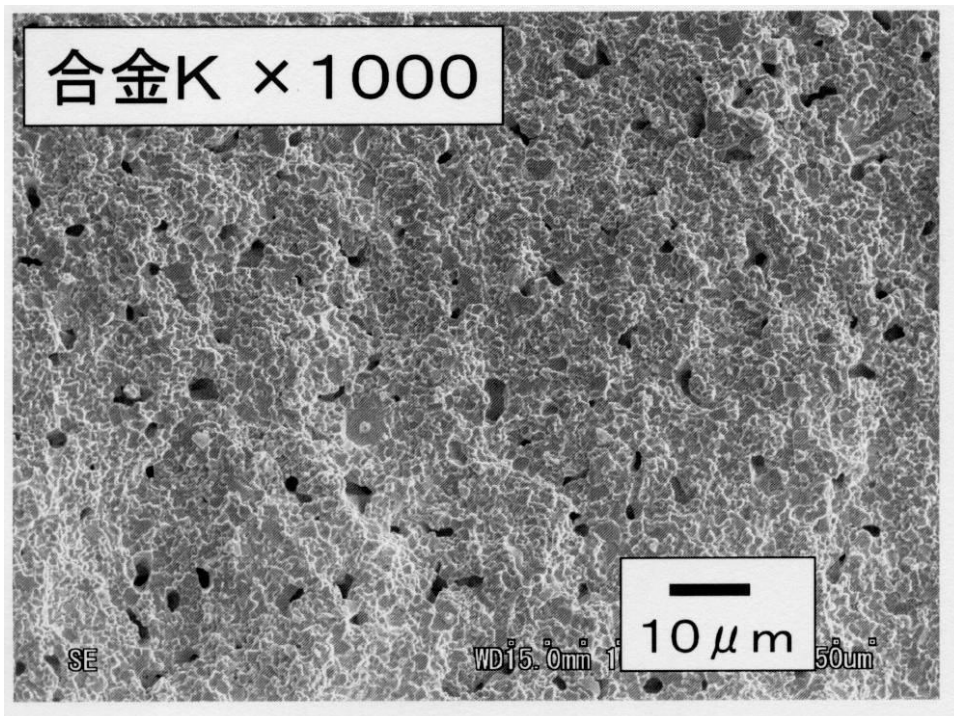
【 図 3 】



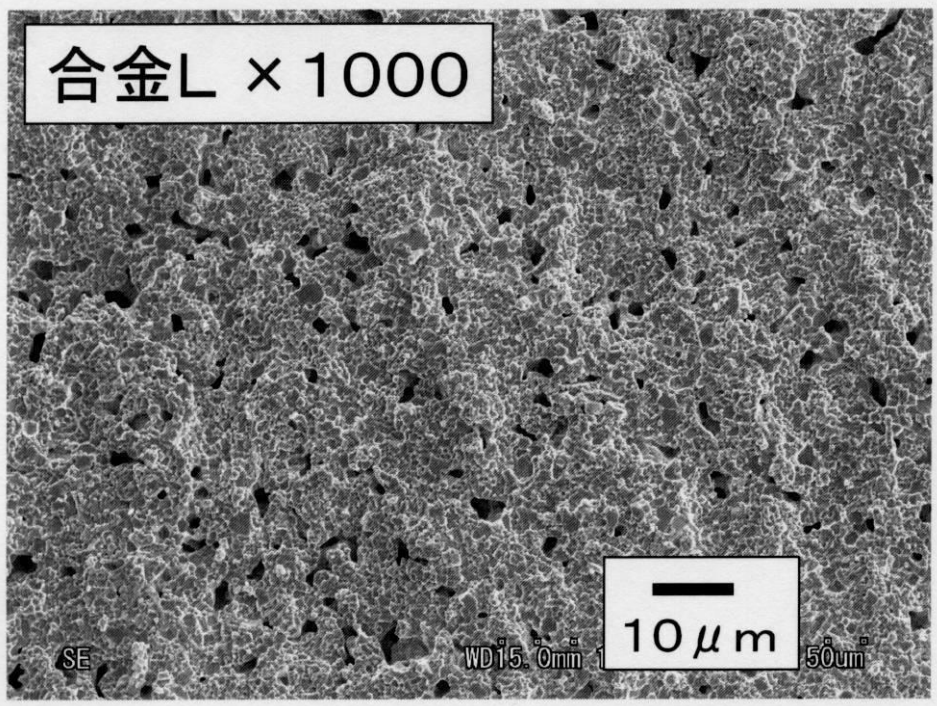
【図5A】



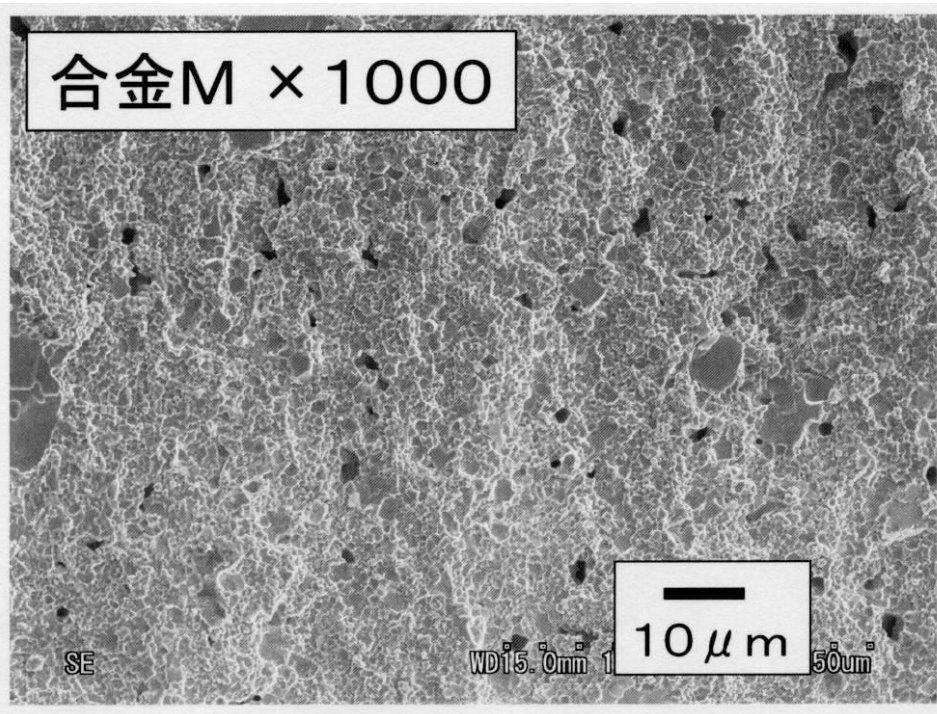
【図5B】



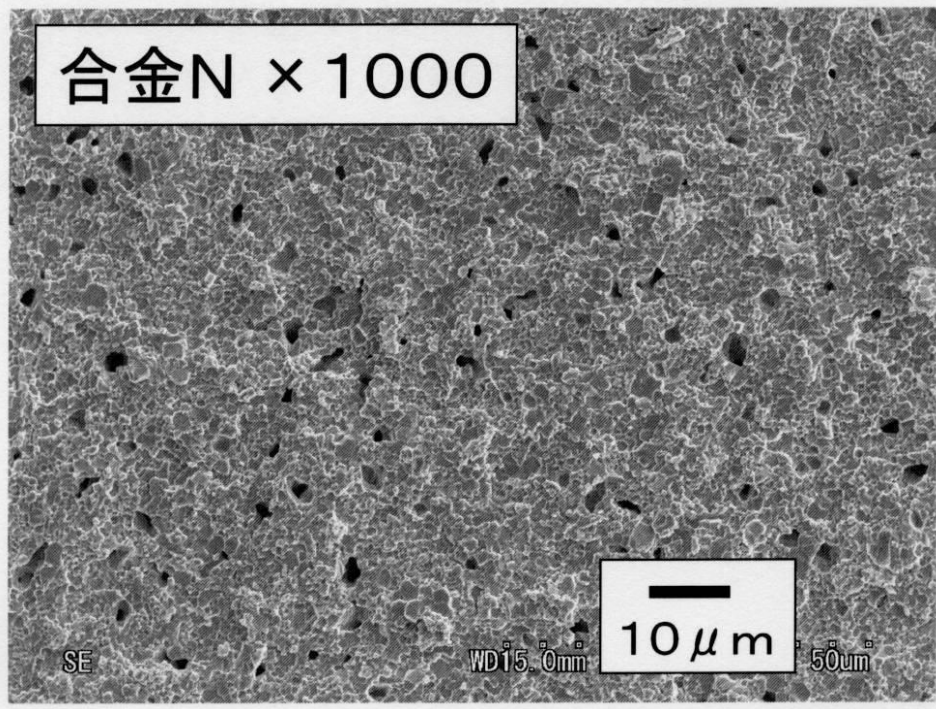
【図5C】



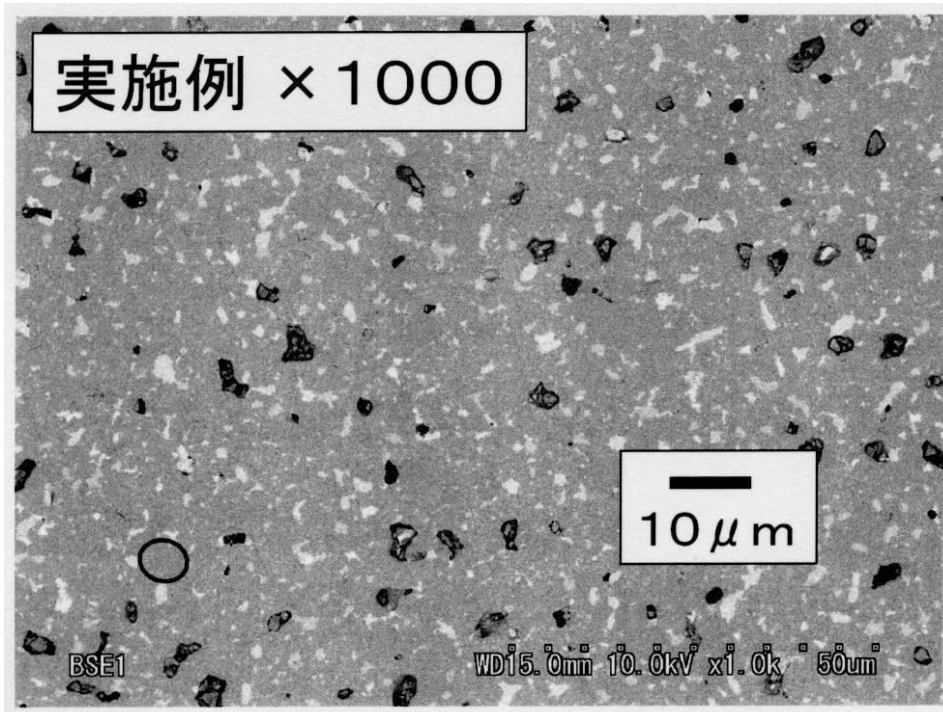
【図5D】



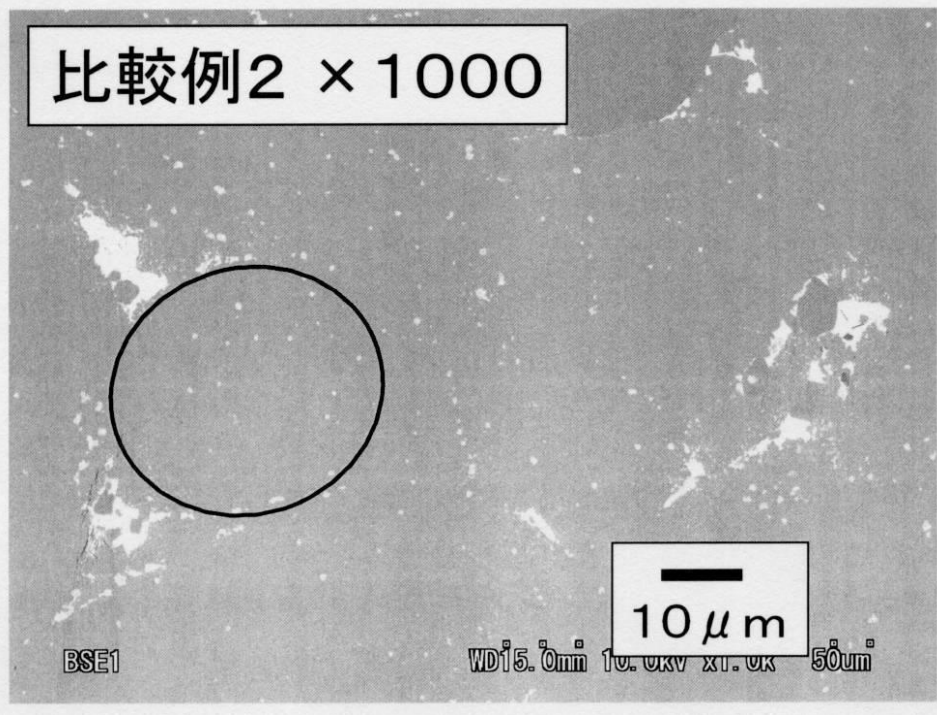
【図5E】



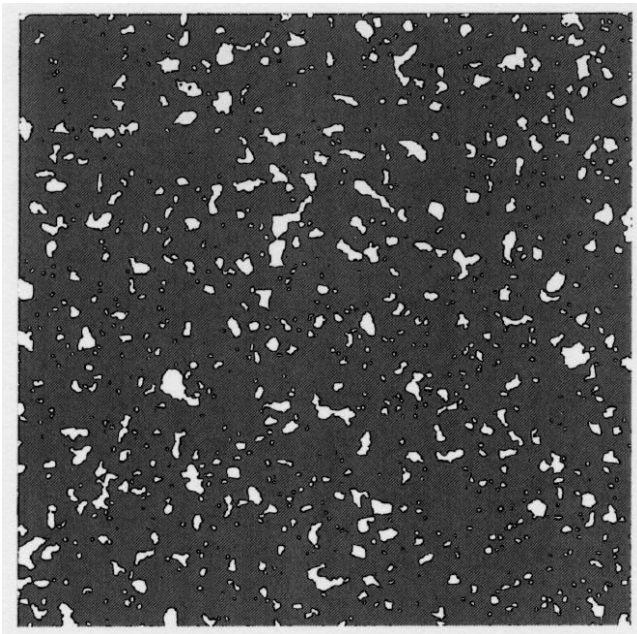
【図6A】



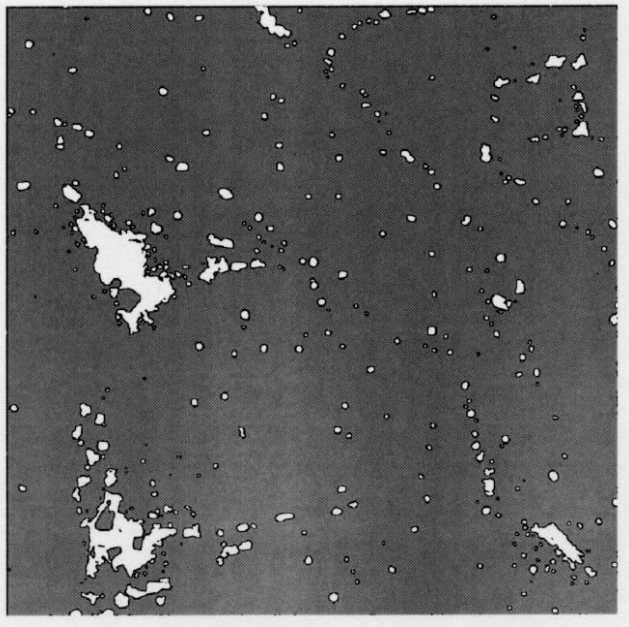
【 図 6 B 】



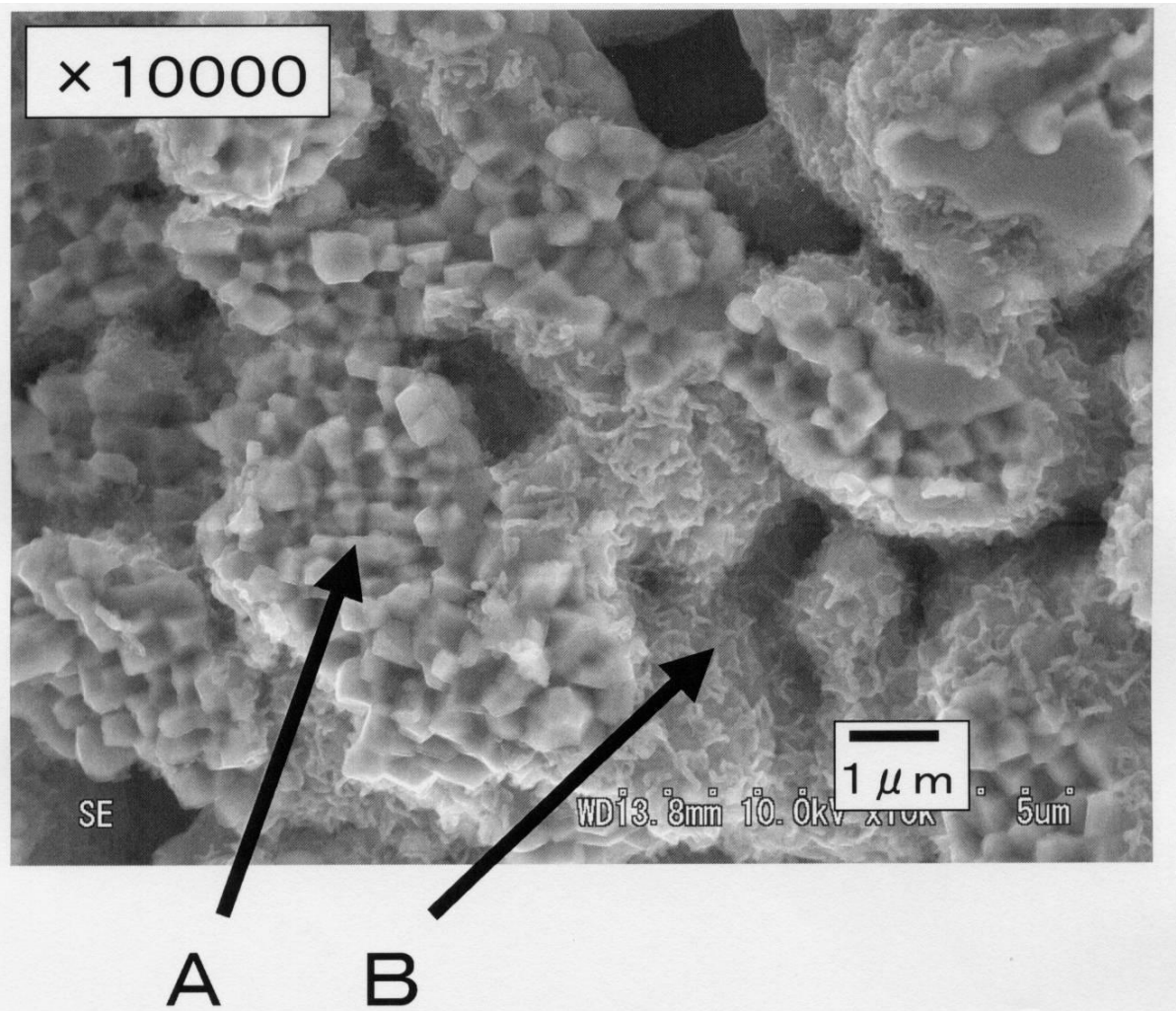
【 図 6 C 】



【 図 6 D 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
B 2 2 F	3/00 (2006.01)	B 2 2 F	3/00 C
B 2 2 F	3/10 (2006.01)	B 2 2 F	3/10 B
B 2 2 F	3/26 (2006.01)	B 2 2 F	3/10 E
C 2 2 C	33/02 (2006.01)	B 2 2 F	3/00 F
B 2 2 F	9/04 (2006.01)	B 2 2 F	3/26 B
C 2 2 C	38/00 (2006.01)	B 2 2 F	3/26 F
		C 2 2 C	33/02 K
		C 2 2 C	33/02 J
		B 2 2 F	9/04 C
		C 2 2 C	38/00 3 0 3 D

(72)発明者 槇 智仁

大阪府三島郡島本町江川2 - 1 5 - 1 7 日立金属株式会社磁性材料研究所内

審査官 山田 倍司

(56)参考文献 特開2003 - 264115 (JP, A)
 特開平04 - 245403 (JP, A)
 特開2001 - 085256 (JP, A)
 特開平06 - 112027 (JP, A)
 特開平03 - 080508 (JP, A)
 特開平05 - 047528 (JP, A)
 特開2004 - 303909 (JP, A)
 特開2000 - 173810 (JP, A)
 特開平02 - 004901 (JP, A)
 特開平09 - 148163 (JP, A)
 特開2002 - 075715 (JP, A)
 特開平09 - 162054 (JP, A)
 特開平03 - 129702 (JP, A)
 特開平04 - 133406 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B22F 1/00- 8/00
 C22C 1/04- 1/05
 33/02
 H01F 1/00- 1/117
 1/40
 41/00-41/04