

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5288277号  
(P5288277)

(45) 発行日 平成25年9月11日(2013.9.11)

(24) 登録日 平成25年6月14日(2013.6.14)

(51) Int.Cl.	F I	
HO 1 F 41/02 (2006.01)	HO 1 F 41/02	G
HO 1 F 1/057 (2006.01)	HO 1 F 1/04	H
HO 1 F 1/08 (2006.01)	HO 1 F 1/08	A
B 2 2 F 1/00 (2006.01)	B 2 2 F 1/00	Y
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00	3 O 3 D
請求項の数 4 (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-198030 (P2009-198030)  
 (22) 出願日 平成21年8月28日(2009.8.28)  
 (65) 公開番号 特開2011-49441 (P2011-49441A)  
 (43) 公開日 平成23年3月10日(2011.3.10)  
 審査請求日 平成24年6月15日(2012.6.15)

(出願人による申告)平成21年度文部科学省科学技術試験研究委託事業元素戦略プロジェクトの委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(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  
 (72) 発明者 野澤 宣介  
 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 日立金属株式会社磁性材料研究所内  
 (72) 発明者 西内 武司  
 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 日立金属株式会社磁性材料研究所内  
 (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 日立金属株式会社磁性材料研究所内

審査官 塩▲崎▼ 義晃

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 R-T-B系永久磁石の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

HDDR処理によって作製され、その組成中の希土類量が29mass%超40mass%以下およびB量が0.3mass%以上2mass%以下であるR-T-B系永久磁石粉末を用意する工程と、

少なくともZnを30mass%以上含みGa、DyおよびTbを含まない金属、合金のいずれかの粉末であるZn含有粉末を用意する工程と、

前記R-T-B系永久磁石粉末およびZn含有粉末を、Znが全体の0.10mass%以上1.5mass%以下となるように混合して混合粉末とする工程と、

前記混合粉末を真空中あるいは不活性ガス中で450 以上900 未満の温度で拡散熱処理する工程と、

を含むことを特徴とする、R-T-B系永久磁石の製造方法。

【請求項2】

前記拡散熱処理する工程において、同時に前記混合粉末を熱間圧縮成形してバルク磁石を作製することを特徴とする、請求項1記載のR-T-B系永久磁石の製造方法。

【請求項3】

前記拡散熱処理する工程の後に、前記拡散熱処理された混合粉末またはバルク磁石に対し、さらに真空中あるいは不活性ガス中で450 以上700 以下の温度で時効熱処理を行う工程を含むことを特徴とする、請求項1または2記載のR-T-B系永久磁石の製造方法。

## 【請求項4】

前記熱間圧縮成形を行う前に前記混合粉末を磁界中で成形することによって、圧粉体を仮成形し、前記圧粉体を熱間圧縮成形して磁氣的異方性を有するバルク磁石を作製することを特徴とする、請求項2記載のR-T-B系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R-T-B系永久磁石の製造方法に関し、特に、Zn粉末を混合し、熱処理することで磁気特性が向上したHDDR磁石の製造方法に関する。

## 【背景技術】

10

## 【0002】

高性能永久磁石として代表的なR-T-B系永久磁石（RはNdおよび/またはPrを含む希土類元素、TはFeまたはFeの一部をCoおよび/またはNiで置換したもの、Bはホウ素）は、三元系正方晶化合物である $R_2T_{14}B$ 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。

## 【0003】

R-T-B系永久磁石の製造方法のひとつとして、HDDR (Hydrogenation-Disproportionation-Desorption-Recombination) 処理法が知られている。HDDR処理法は水素化 (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おり、異方性ボンド磁石用の磁石粉末の製造方法として採用される。公知のHDDR処理によれば、R-T-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13 Pa以下の真空雰囲気、または $H_2$  分圧が13 Pa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。

20

## 【0004】

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、前記水素を吸蔵させる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： $Nd_2Fe_{14}B + 2H_2 \rightarrow 2NdH_2 + 12Fe + Fe_2B$ ）が進行し微細組織が形成される。次いで脱水素させるための熱処理を行うことにより、脱水素ならびに再結合反応（双方を合わせて「DR反応」と呼ぶ。反応式の例： $2NdH_2 + 12Fe + Fe_2B \rightarrow Nd_2Fe_{14}B + 2H_2$ ）が起こり、微細な $R_2T_{14}B$ 結晶相を含む合金が得られる。なお、HD反応を起こすための熱処理を「HD処理」、DR反応を起こすための熱処理を「DR処理」と呼ぶ。

30

## 【0005】

HDDR処理を施して製造されたR-T-B系磁石粉末は、大きな保磁力を有し、磁氣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 $0.1\mu m \sim 1\mu m$ 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、容易磁化軸が一方向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 $R_2T_{14}B$ 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 $R_2T_{14}B$ 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」と呼ぶ。

40

## 【0006】

HDDR処理によって作製された磁石粉末（以下、「HDDR磁粉」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。また、HDDR磁粉を熱間圧縮成形などにより緻密化し、バルク磁石として用いることも検討、報告されている。

50

## 【0007】

しかし、HDDR磁粉を含むR-T-B系永久磁石は耐熱性が十分高くなく、自動車用途など高温にさらされる用途では不可逆減磁が生じる可能性が高いため、使用することが困難であった。耐熱性を改善するためには保磁力を向上させる必要があり、これまで保磁力を向上させる方法がいくつか提案されている。

特許文献1には、希土類水素化物粉末とフェロボロン粉末、および鉄粉末を配合して得られた混合粉末に対してHDDR処理を行うことで、 $R_2Fe_{14}B$ 相の生成と微細結晶組織を同時に行う方法、ならびに、希土類水素化物粉末にDy、Tb、Prを、鉄粉末にCo、C、Al、Ga、Si、Cr、Ti、V、Nbを添加することで、保磁力が向上する効果があることが開示されている。

10

また特許文献2には、合金鑄塊作製の際に添加すると蒸気圧が大きいため組成の制御が困難で、結果的に保磁力の向上がほとんど見られないDy、Tbなどの添加方法として、HDDR磁粉の表面にNd、Dy、Tb、Prまたはそれらを含む合金によるコーティング層を持たせること、具体的には、HDDR磁粉とこれらの元素の水素化物または合金の粉末を混合して熱処理し、磁粉に拡散させることで保磁力が向上することが開示されている。

特許文献3には、RFeB系材料の水素化物粉末、Dy、Tb、Nd、Prなどの単体、合金、化合物、またはそれらの水素化物の粉末を混合して拡散熱処理後、脱水素工程を行う方法、ならびに、前記RFeB系材料にTi、V、Zr、Ni、Cu、Al、Si、Cr、Mn、Zn、Mo、Hf、W、Ta、Snのうち1種以上を含むことにより、

20

磁石の保磁力、角形性を改善できることが開示されている。

さらに特許文献4ではDy、Tb、Ho、Er、Tm、Gd、Nd、Sm、Pr、Ce、La、Y、Zr、Cr、Mo、V、Ga、Zn、Cu、Mg、Li、Al、Mn、Nb、Tiの中から選択される少なくとも一種の金属蒸気を磁粉に付着させ熱処理し拡散させることで、高磁気特性及び耐食性、耐候性が向上することが開示され、特にDy、Tb等が磁粉の粒界に拡散することで高磁気特性の磁石となることが開示されている。

また、特許文献5では、HDDR磁粉にZn粉末を混合し、真空中で300～500まで加熱し、金属蒸気となったZnを磁粉に付着、拡散させ、磁粉表面および磁粉内部の結晶粒界に沿う領域に防錆層を形成することで、処理直後の保磁力は若干低下するものの、磁粉の耐食性が向上し、またその磁粉を用いて作製したボンド磁石の120における

30

残留磁束密度 $B_r$ の温度係数が向上することが開示されている。

## 【0008】

これらの特許文献に開示されている使用元素のなかでも、特にGa、Dy、Tbは高い保磁力向上効果が知られている。しかしGa、Dy、Tbは高価で、特にDy、Tbは資源的に希少であり、これらの元素の使用量を最小限に抑えつつ、HDDR磁粉の保磁力を向上させる方法が望まれている。

## 【0009】

一方で、従来のHDDR磁粉における粒界組成に関する研究が近年行なわれており、例えば非特許文献1に、従来のHDDR磁粉においては、硬磁性相である $Nd_2Fe_{14}B$ 型結晶相間の粒界相内で、強磁性元素(Fe、Co、Ni)の存在比率が高いことが開示されている。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0010】

【特許文献1】特開平2-217406号公報

【特許文献2】特開2000-96102号公報

【特許文献3】特開2002-93610号公報

【特許文献4】特開2008-69415号公報

【特許文献5】特開2002-105503号公報

## 【非特許文献】

50

## 【 0 0 1 1 】

【非特許文献1】W. .F. Li et al.: "Coercivity mechanism of hydrogenation disproportionation desorption recombination processed Nd-Fe-B based magnets" :Applied Physics Letters, Vol.93, 052505 (2008)

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 1 2 】

本発明は、上記の問題を解決し、HDDR磁粉に対し、Ga、Dy、Tb等の高価、または資源的に希少な元素の使用を抑制し、これらを含まない元素をHDDR磁粉外部から供給することで、HDDR磁粉の保磁力を向上させることを目的とする。

10

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 3 】

上記のように、従来、HDDR磁粉に対して種々の添加元素を種々のタイミングで添加することによって保磁力を向上させることが検討されてきた。しかしながら、その際の添加元素として、Znは沸点が907と低く、また蒸気圧が高いため、蒸発あるいは昇華しやすいことから溶解による組成の調整が困難であったり、金属蒸気となったZnが溶解炉の炉壁等に付着し汚れてしまったりするという問題があり、原料合金鑄造時における添加は困難であった。また、特許文献4や特許文献5において、HDDR磁粉に対してZnの金属蒸気を付着させて拡散熱処理する検討も行われているが、特許文献4では、保磁力の向上が大きく期待できるDy、Tbなどとの混合金属蒸気によって保磁力を向上させており、特許文献5では、Zn単独の金属蒸気による処理を行っているが、処理直後の保磁力は、逆に低下してしまっている。発明者らの検討においても、従来技術で使用されているHDDR磁粉と同様の組成(いずれも希土類量が13原子%(29mass%)以下の組成の合金粉末が用いられている)のHDDR磁粉に対してZn単独で金属蒸気を付着させ拡散熱処理を行っても保磁力は全く向上しなかった。

20

## 【 0 0 1 4 】

発明者らは、保磁力を高めるには粒界相を非磁性とし、結晶粒間の磁気的な結合を分断することが必要との観点から、粒界相に非磁性元素を導入することで粒界相を非磁性化できると考え、検討したところ、従来よりも希土類量を多くしたHDDR磁粉に対し、Znの金属を粉末状にしてHDDR磁粉に混合し、熱処理して粒界相に拡散させることで所望の効果(保磁力向上効果)が得られることを知見した。Znは、Ga、Dy、Tbなどに比べてはるかに安価で入手しやすい元素であり、粒界相に導入する元素として適している。

30

## 【 0 0 1 5 】

以上のようにして成された本発明のR-T-B系永久磁石の製造方法は、HDDR処理によって作製され、その組成中の希土類量が29mass%超40mass%以下およびB量が0.3mass%以上2mass%以下であるR-T-B系永久磁石粉末を用意する工程と、少なくともZnを30mass%以上含みGa、Dy、およびTbを含まない金属、合金のいずれかの粉末であるZn含有粉末を用意する工程と、前記R-T-B系永久磁石粉末およびZn含有粉末を、Znが全体の0.10mass%以上1.5mass%以下となるように混合して混合粉末とする工程と、前記混合粉末を真空中あるいは不活性ガス中で450以上900未満の温度で拡散熱処理する工程と、を含むことを特徴とする。

40

好ましい形態において、前記拡散熱処理する工程において、同時に前記混合粉末を熱間圧縮成形してバルク磁石を作製する。

好ましい形態において、前記拡散熱処理する工程の後に、前記拡散熱処理された混合粉末またはバルク磁石に対し、さらに真空中あるいは不活性ガス中で450以上700以下の温度で時効熱処理を行う工程を含む。

好ましい形態において、前記熱間圧縮成形を行う前に前記R-T-B系永久磁石粉末を磁界中で成形することによって圧粉体を仮成形し、前記圧粉体を熱間圧縮成形して磁氣的

50

異方性を有するバルク磁石を作製する。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、Ga、Dy、Tbなどの、高価で希少な資源の使用を極力抑制しつつ、保磁力の向上した高特性なR-T-B系永久磁石を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明によるR-T-B系永久磁石の製造工程を示すフローチャートである。

【図2】混合粉末を熱間圧縮成形するための装置の構成例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明のR-T-B系永久磁石の製造方法は、HDDR処理によって作製され、その組成中の希土類量が29mass%超40mass%以下およびB量が0.3mass%以上2mass%以下であるR-T-B系永久磁石粉末を用意する工程と、少なくともZnを30mass%以上含みGaおよび重希土類金属を含まない金属、合金のいずれかの粉末であるZn含有粉末を用意する工程と、前記R-T-B系永久磁石粉末およびZn含有粉末を、Znが全体の0.10mass%以上1.5mass%以下となるように混合して混合粉末とする工程と、前記混合粉末を真空中あるいは不活性ガス中で450以上900未満の温度で拡散熱処理する工程と、を含むことを特徴とする。

【0019】

図1は、本発明によるR-T-B系永久磁石の製造工程を示すフローチャートである。以下、図1に沿って説明する。

【0020】

< R-T-B系永久磁石粉末 >

R-T-B系永久磁石粉末（以下、HDDR磁粉とも言う）は、原料合金（出発合金）を公知の方法で粉砕して作製した原料粉末に対しHDDR処理を施すことによって作製される。以下、各工程を詳細に説明する。

【0021】

出発合金

まず、硬磁性相として $R_2T_{14}B$ 相（ $Nd_2Fe_{14}B$ 型化合物相。以下、「 $R_2T_{14}B$ 」と略記する。）を有するR-T-B系合金（出発合金）のインゴットを用意する。ここで、「R」は、希土類元素であり、Ndおよび/またはPrを50mass%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）を含んでもよい。「T」は、FeまたはFeの一部をCoおよび/またはNiで置換したものであり、Feを50mass%以上含む遷移金属元素である。「B」は一部をCで置換してもよい。

このR-T-B系合金（出発合金）は、 $R_2T_{14}B$ 相を体積比率で50%以上含む。高い残留磁束密度 $B_r$ を得るためには、 $R_2T_{14}B$ 相を体積比率で80%以上含むことが好ましい。

【0022】

出発合金に含まれる希土類元素Rの大部分は、 $R_2T_{14}B$ 相を構成しているが、一部は、Rリッチ相や $R_2O_3$ や、その他の相を構成している。発明者らの検討によれば、従来技術において、HDDR磁粉にZn粉末を混合し、熱処理しても保磁力が向上しなかった理由は、混合したZnの一部が熱処理時に希土類元素Rと化合物を形成することで、出発合金中のRの一部がそのZn化合物形成に費やされ、結晶粒界のRリッチ相を構成するR量が足りなくなるためであることがわかった。

発明者らの検討によれば、希土類元素Rの量は、29mass%超含まれることが必要である。Znの混合量が0.5mass%以上の場合は、Rの量は30mass%以上が好ましく、Znの混合量が1mass%以上の場合は、Rの量は31mass%以上が更に好ましい。Rの上限は、特に制限はないが、耐食性や残留磁束密度 $B_r$ の低下を考慮すると、40mass%以下が好ましく、35mass%以下がより好ましい。出発合金の

10

20

30

40

50

Rの一部(全体の5mass%程度)をDyおよび/またはTbとすることで、保磁力の向上を図ることができ、本発明ではそれを否定するものではないが、高価で、且つ希少資源であるDy、Tbの使用量を極力抑えるという観点から、その量は2mass%以下が好ましく、1mass%以下がより好ましい。後から混合するZnによってDy、Tbの代替が可能である。

#### 【0023】

R-T-B系永久磁石におけるBの量は、少なすぎると $R_2T_{17}$ 相等の磁気特性を低下させる相が析出し、多すぎるとブリッチ相等の非磁性相が析出し残留磁束密度 $B_r$ が低下するため、合金全体の0.5mass%以上、2mass%以下が好ましく、0.7mass%以上、1.5mass%以下がより好ましく、0.9mass%以上、1.2mass%以下がさらに好ましい。

10

#### 【0024】

Tは残余を占める。前述したとおり、Tは、FeまたはFeの一部をCoおよび/またはNiで置換したものであり、Feを50%以上含む遷移金属元素である。キュリー点を高めること、耐食性を高めることなどを目的としてTの一部をCoおよび/またはNiとすることがある。 $R_2T_{14}$ B相の飽和磁化を高めるという観点から、NiよりもCoを選定することが望ましい。また、合金全体に対するCoの総量は、コストなどの観点から、20mass%以下であることが好ましく、8mass%以下であることがさらに好ましい。Coを全く含有しない場合でも高い磁気特性は得られるが、1mass%以上のCoを含有すると、より安定した磁気特性を得ることができる。

20

#### 【0025】

磁気特性向上などの効果を得るため、原料合金にAl、Ti、V、Cr、Ga、Nb、Mo、In、Sn、Hf、Ta、W、Cu、Si、Zrなどの元素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10mass%以下とすることが好ましい。また、V、Ga、In、Hf、Taは高価なため、コストなどの観点から1mass%以下が好ましい。

#### 【0026】

出発合金はブックモールド法や遠心鑄造法、ストリップキャスト法など公知の方法によって作製される。ただしHDDR磁粉は、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、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。このため出発合金は、粉碎する前の段階において、 $Nd_2Fe_{14}$ B型結晶相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な組織となるように作製方法を適宜選択する必要がある。ブックモールド法や遠心鑄造法によって $Nd_2Fe_{14}$ B型化合物を粗大化させた原料合金を用いる場合、鑄造の初晶であるFeを完全除去することが困難であり、原料合金における組織均質化などを目的として、粉碎前の原料合金に対して熱処理を施してもよい。このような熱処理は、真空または不活性雰囲気において、典型的には1000以上の温度で実行され得る。

30

#### 【0027】

##### 原料粉末

次に、原料合金(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公知の水素粉碎法などを用いて出発合金を粉碎し、大きさ $50\mu m \sim 1000\mu m$ 程度に粗粉碎粉を作製する。

40

#### 【0028】

##### HDDR処理

次に、上記粉碎工程によって得られた原料粉末に対し、HDDR処理を施す。HD反応のための昇温工程は、水素分圧 $10kPa$ 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、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を抑制することができる。

#### 【0029】

50

HD処理は、水素分圧10kPa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、650以上1000未満で行う。HD処理時の水素分圧は20kPa以上200kPa以下がより好ましい。処理温度は700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、15分以上10時間以下であり、典型的には30分以上5時間以下の範囲に設定される。なお、R-T-B系合金中のTについて、Co量が合金全体の組成に対し、3mass%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。

#### 【0030】

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。

DR処理は、真空または不活性ガス雰囲気下において650以上1000未満で行う。処理時間は、通常、15分以上10時間以下であり、典型的には30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する)ことができることは言うまでもない。

#### 【0031】

<Zn含有粉末>

Zn含有粉末は、少なくともZnを30mass%以上含みGa、Dy、およびTbを含まない金属、合金のいずれかの粉末である。合金の場合でも、少なくともZnは拡散熱処理によってHDDR磁粉に拡散する。また取り扱い上の問題で一部酸化物などが含まれていても良い。ただし、不純物の混入による磁気特性の低下や、合金化した際の融点上昇による拡散効率低下の観点から、不純物以外はすべてZnで構成される粉末が好ましい。Zn含有粉末の粒径は100μm以下が好ましく、分散性の観点から10μm以下がより好ましい。また、このように微細なZn粉末は活性なため取り扱いは不活性ガス中で行うのが好ましい。

#### 【0032】

<混合>

R-T-B系永久磁石粉末とZn含有粉末の混合は、ミキサー等の公知の技術を用い、Znが全体の0.10mass%以上1.5mass%以下となるように混合し、混合粉末を作製する。Znを0.10mass%以上混合することにより、保磁力の向上効果が発現する。Znの混合量が1.5mass%を超えると、逆に保磁力が低下する。磁石粉末やZn含有粉末の酸化抑制のため、混合は不活性ガス中で行うのが好ましい。

#### 【0033】

<拡散熱処理>

次に、上記混合粉末を真空中、あるいは不活性ガス中にて450以上900未満の温度で熱処理する。拡散の効率や、R-T-B系永久磁石粉末自体の熱処理による磁気特性の低下を考慮すると、500以上800以下の温度がより好ましい。真空中で処理した場合、Znの一部が金属蒸気となるため拡散効率は良いが試料系外へ出て行く量も多くなるため、例えば10分以下などの短時間で処理することが好ましい。

#### 【0034】

拡散のための熱処理を施した後、さらに磁気特性の向上を目的として真空中、あるいは不活性ガス中にて450以上700以下の温度で時効熱処理を施しても良い。

#### 【0035】

熱間圧縮成形

上記混合粉末は、上記のように拡散熱処理、および必要に応じて時効熱処理を行ってポンド磁石用磁粉として利用することができるが、ホットプレス法などの熱間圧縮成形を用いることによって、緻密化を行い、バルク磁石(フルデンス磁石)を得ることもできる。熱間圧縮成形の処理温度範囲は、前記拡散熱処理の温度範囲に一致するため、熱間圧縮成形を施すことにより、拡散熱処理を兼ねることができる。

10

20

30

40

50

## 【0036】

以下に熱間圧縮成形によるフルデンス化について、具体的な実施形態の一例を示す。混合粉末に対する加熱圧縮は、公知の加熱圧縮技術を用いて行うことができる。例えば、ホットプレス、SPS (spark plasma sintering) 法、HIP、熱間圧延などの加熱圧縮処理を行うことが可能である。なかでも、所望の形状を得やすいホットプレスやSPS法が好適に用いられ得る。本実施形態では以下の手順でホットプレスを行う。

## 【0037】

まず、上記のR-T-B系永久磁石粉末を用いて圧粉体を仮成形する。圧粉体を仮成形する工程は、10MPa~200MPaの圧力を印加し、0.4MA/m~16MA/mの磁界中(静磁界、パルス磁界など)で行うことが望ましい。仮成形は、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(仮成形体密度)は、3.5g/cm<sup>3</sup>~5.2g/cm<sup>3</sup>程度である。

10

## 【0038】

上記の仮成形工程は、磁界を印加することなく実行してもよい。また仮成形工程を行わなくてもよい。磁界配向を行わない、または仮成形工程を行わず粉末のまま加熱圧縮処理を行った場合、最終的には等方性のフルデンス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仮成形工程を実行し、最終的に異方性のフルデンス磁石を得ることが好ましい。

## 【0039】

本実施形態では、図2に示す構成を有するホットプレス装置を用いる。この装置は、中央に開口部を有する金型(ダイ)27と、混合粉末または圧粉体を加圧するための上パンチ28aおよび下パンチ28bと、これらのパンチ28a、28bを昇降する駆動部30a、30bとを備えている。

20

## 【0040】

上述した方法によって作製した混合粉末または圧粉体を、図2に示す金型27に装填する。このとき、磁界方向(配向方向)とプレス方向とが一致するように装填を行うことが好ましい。金型27およびパンチ28a、28bは、使用する雰囲気ガス中で加熱温度および印加圧力に耐えうる材料から形成される。このような材料としては、カーボンや、超硬合金が好ましい。なお、圧粉体の場合、外形寸法を金型27の開口部寸法よりも小さく設定しておくことにより、異方性を高められる。次に、HDDR磁粉または圧粉体を装填した金型27をホットプレス装置にセットする。ホットプレス装置は、不活性ガス雰囲気または10<sup>-1</sup>Torr以上の真空に制御することが可能なチャンバ26を備えていることが好ましい。チャンバ26内には、例えば抵抗加熱によるカーボンヒーターや高周波加熱用のコイルといった加熱装置と、試料を加圧して圧縮するためのシリンダーとが備え付けられている。

30

## 【0041】

チャンバ26内を真空または不活性ガス雰囲気で満たした後、不図示の加熱装置により金型27を加熱し、金型27に装填されたHDDR磁粉または圧粉体の温度を600~900に高める。このとき、20MPa~1000MPaの圧力Pで混合粉末または圧粉体を加圧する。混合粉末または圧粉体に対する加圧は、金型27の温度が設定レベルに到達してから開始することが好ましい。加圧しながら450以上900未満の温度で1分以上保持した後、冷却する。加熱圧縮によりフルデンス化された磁石が大気と接触して酸化しない程度の低い温度(100以下程度)まで冷却が進んだ後、本実施形態の磁石をチャンバから取り出す。こうして、上記の混合粉末から本実施形態のバルク磁石を得ることができる。

40

## 【0042】

前述の磁気特性の向上を目的とした時効熱処理は、磁石の製造工程におけるすべての熱処理の最後に行うことが好ましく、バルク磁石を形成する場合は、バルク磁石に対して時効熱処理を施すことが好ましい。

50



## 【0043】

こうして得られた磁石の密度は真密度の95%以上に達する。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、個々の結晶粒の最短粒径aと最長粒径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、たとえば特開平02-39503号公報などに記載の従来の熱間塑性加工による異方性バルク磁石と大きく異なっている。熱間塑性加工による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。

## 【実施例】

## 【0044】

以下に、本発明による実施例と比較例を示して、本発明を具体的に説明する。

10

## 【0045】

(実施例1~18、比較例1~8)

以下の表1に示す組成の合金を用意し、上述した公知の製造方法により、HDDR磁粉を作製した。以下、本実施例におけるHDDR磁粉の製造方法を詳細に説明する。

まず、表1の組成を有する鑄造合金を作製した。得られた合金を水素粉砕法によって粒径300 $\mu$ m以下の粉末に粉砕した後、HDDR処理した。具体的には、粉砕した合金を100kPa(大気圧)のアルゴン流気中で820 $^{\circ}$ C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、820 $^{\circ}$ Cを300分保持して水素化・不均化反応を行った。次に、820 $^{\circ}$ Cのまま5.3kPaに減圧したアルゴン流気中で60分保持し、脱水素・再結合処理を行った。得られたHDDR磁粉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2に示す。

20

## 【0046】

## 【表1】

合金No.	Nd (mass%)	Fe (mass%)	Co (mass%)	B (mass%)	Ga (mass%)
A	32.63	残余	2.67	1.06	0.21

## 【0047】

## 【表2】

$J_{max}$ (T)	$B_r$ (T)	$(BH)_{max}$ (kJ/m <sup>3</sup> )	$H_{cJ}$ (kA/m)
1.01	0.90	139	1342

30

## 【0048】

表2において、 $J_{max}$ は、着磁したサンプルの着磁方向に1.6MA/m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。

40

## 【0049】

次に、得られたHDDR磁粉に粒径約7 $\mu$ mのZn粉末を表3に示す混合量でガラス瓶内で手混合した後、金属製の容器に充填し、高周波加熱用のコイルが設置された真空チャンバ内に設置し $1 \times 10^{-2}$ Paまで真空排気した。その後、混合粉末の充填された容器を高周波加熱によって400 $^{\circ}$ C~900 $^{\circ}$ Cで2分間熱処理した。得られ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))で測定した。また得られたサンプルのZn残留量を、ICP発光分光分析法で測定した。結果を表3に示す。

## 【0050】

【表 3】

	Zn混合量 (mass%)	Zn残留量 (mass%)	熱処理温度 (°C)	$J_{max}$ (T)	$B_r$ (T)	$H_{cJ}$ (kA/m)
比較例1	0.00	0.00	650	1.01	0.90	1366
比較例2	0.00	0.00	700	1.01	0.90	1342
比較例3	0.00	0.00	750	1.01	0.90	1343
実施例1	0.10	0.06	650	1.00	0.90	1416
実施例2	0.10	0.05	700	1.00	0.89	1410
実施例3	0.10	0.05	750	1.00	0.90	1407
比較例4	0.50	0.47	400	1.02	0.90	1296
実施例4	0.50	0.43	450	0.99	0.86	1397
実施例5	0.50	0.39	500	0.99	0.86	1444
実施例6	0.50	0.39	550	0.98	0.86	1395
実施例7	0.50	0.42	600	0.98	0.85	1401
実施例8	0.50	0.44	650	0.99	0.89	1409
実施例9	0.50	0.37	700	0.99	0.88	1373
実施例10	0.50	0.48	750	0.99	0.88	1393
実施例11	0.50	0.44	800	0.99	0.88	1388
実施例12	0.50	0.38	850	0.99	0.88	1376
比較例5	0.50	0.45	900	0.99	0.76	1105
実施例13	1.00	0.85	650	0.99	0.88	1397
実施例14	1.00	0.91	700	0.98	0.88	1379
実施例15	1.00	0.91	750	0.99	0.89	1380
実施例16	1.50	1.41	650	0.98	0.87	1385
実施例17	1.50	1.39	700	0.98	0.87	1382
実施例18	1.50	1.35	750	0.99	0.88	1376
比較例6	2.00	1.81	650	0.99	0.88	1132
比較例7	2.00	1.75	700	0.99	0.87	1081
比較例8	2.00	1.83	750	0.99	0.87	999

## 【0051】

表3において、 $J_{max}$ は、着磁したサンプルの着磁方向に1.6MA/m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。

## 【0052】

表3に示すようにNdを32.63mass%含有するHDDR磁粉にZn粉末を混合し、熱処理することで保磁力 $H_{cJ}$ が向上していることが分かる。また、Zn混合量に対し、サンプル中にZnは50%~90%残留していた。

## 【0053】

(実施例19~30、比較例9~14)

実施例1~18、比較例1~8で使用したHDDR磁粉と同様に合金Aから作製したHDDR磁粉に粒径約7 $\mu$ mのZn粉末を表4に示す混合量でガラス瓶内で手混合した後、超硬合金製の金型の開口部に挿入した。金型をホットプレス装置内に設置し、 $1 \times 10^{-2}$ Pa以下の真空中で586MPaの圧力を印加しながら、高周波加熱により金型を650~750に加熱し、2分間保持した。保持時間経過後直ちにチャンバ内にヘリウムガスを導入し冷却した。得られたホットプレス体を、10Pa以下の真空中で500、3時間の時効熱処理を行った。得られたサンプルの寸法と単重から密度を計算した。またサンプルの磁気特性をBHトレーサー(装置名: MTR-1412(メトロン技研社製))

10

20

30

40

50

で測定した。さらにサンプルのZn残留量を、ICP発光分光分析法で測定した。結果を表4に示す。Znを混合していない比較例9～11に比べZnを1.5重量%以下混合した実施例19～30は保磁力 $H_{cJ}$ が向上していることが分かる。またZnを1.5重量%超混合した比較例12～14はZnを混合していない比較例9～11に比べ、逆に保磁力 $H_{cJ}$ が低下していることが分かる。また、Zn混合量に対し、サンプル中にZnは50%～90%残留していた。

【0054】

【表4】

	Zn混合量 (mass%)	Zn残留量 (mass%)	ホットプレス温度 (°C)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	$J_{max}$ (T)	$B_r$ (T)	$H_{cJ}$ (kA/m)
比較例9	0.00	0.00	650	7.50	0.90	0.77	1328
比較例10	0.00	0.00	700	7.50	0.93	0.78	1343
比較例11	0.00	0.00	750	7.46	0.90	0.76	1362
実施例19	0.10	0.05	650	7.49	0.90	0.77	1399
実施例20	0.10	0.05	700	7.46	0.88	0.76	1412
実施例21	0.10	0.06	750	7.46	0.91	0.77	1425
実施例22	0.50	0.43	650	7.50	0.91	0.77	1441
実施例23	0.50	0.39	700	7.52	0.92	0.77	1417
実施例24	0.50	0.45	750	7.45	0.89	0.76	1471
実施例25	1.00	0.85	650	7.50	0.91	0.77	1416
実施例26	1.00	0.88	700	7.50	0.92	0.77	1427
実施例27	1.00	0.90	750	7.48	0.90	0.76	1435
実施例28	1.50	1.39	650	7.50	0.90	0.77	1389
実施例29	1.50	1.35	700	7.51	0.91	0.77	1391
実施例30	1.50	1.38	750	7.48	0.89	0.76	1401
比較例12	2.00	1.79	650	7.47	0.90	0.76	1298
比較例13	2.00	1.80	700	7.50	0.90	0.76	1248
比較例14	2.00	1.80	750	7.45	0.89	0.75	1303

【0055】

表4において、 $J_{max}$ は、着磁したサンプルの着磁方向に1.6MA/m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。

【0056】

(実施例31、比較例15～19)

以下の表5に示す組成の合金を用意し、上述した公知の製造方法により、HDDR磁粉を作製した。以下、本実施例におけるHDDR磁粉の製造方法を詳細に説明する。

まず、表5の組成を有する鑄造合金を作製した。得られた合金を水素粉砕法によって粒径300 $\mu$ m以下の粉末に粉砕した後、HDDR処理した。具体的には、粉砕した合金を100kPa(大気圧)のアルゴン流気中で820 $^{\circ}$ C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、820 $^{\circ}$ Cを300分保持して水素化・不均化反応を行った。次に、820 $^{\circ}$ Cのまま5.3kPaに減圧したアルゴン流気中で60分保持し、脱水素・再結合処理を行った。得られたHDDR磁粉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6に示す。

【0057】

【表5】

合金No.	Nd (mass%)	Fe (mass%)	Co (mass%)	B (mass%)	Ga (mass%)
B	32.56	残余	7.09	1.06	0.21

【0058】

【表6】

$J_{max}$ (T)	$B_r$ (T)	$(BH)_{max}$ (kJ/m <sup>3</sup> )	$H_{cJ}$ (kA/m)
1.04	0.96	152	1262

10

【0059】

表6において、 $J_{max}$ は、着磁したサンプルの着磁方向に1.6MA/m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。

【0060】

次に、得られたHDDR磁粉にNdH<sub>2</sub>、YH<sub>2</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cu、Znの粉末を全体の1.0mass%、ガラス瓶内で手混合した後、超合金製の金型の開口部に挿入した。金型をホットプレス装置内に設置し、 $1 \times 10^{-2}$ Pa以下の真空中で586MPaの圧力を印加しながら、高周波加熱により金型を750に加熱し、2分間保持した。保持時間経過後直ちにチャンバ内にヘリウムガスを導入し冷却した。得られたサンプルの寸法と単重から密度を計算した。また磁気特性を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。Znを混合していない比較例15や、YH<sub>2</sub>、Cuを混合した比較例17、比較例19はホットプレス前に比べ、保磁力 $H_{cJ}$ が低下した。またNdH<sub>2</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を混合した比較例16、比較例18は保磁力 $H_{cJ}$ が向上しているが、Znを混合した実施例31に比べ、効果が小さい。

20

【0061】

【表7】

	混合物	混合量 (mass%)	ホットプレス温度 (°C)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	$J_{max}$ (T)	$B_r$ (T)	$H_{cJ}$ (kA/m)
比較例15	なし	-	750	7.53	0.91	0.77	1257
比較例16	NdH <sub>2</sub>	1.0	750	7.45	0.88	0.75	1269
比較例17	YH <sub>2</sub>	1.0	750	7.40	0.86	0.73	905
比較例18	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	750	7.57	0.91	0.76	1287
比較例19	Cu	1.0	750	7.57	0.92	0.77	1201
実施例31	Zn	1.0	750	7.50	0.90	0.77	1354

30

40

【0062】

表7において、 $J_{max}$ は、着磁したサンプルの着磁方向に1.6MA/m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。

【0063】

(実施例32、比較例20)

まず、表8の組成を有する鑄造合金を作製した。得られた合金を水素粉砕法によって粒径300μm以下の粉末に粉砕した後、HDDR処理した。具体的には、粉砕した合金を

50

100 kPa (大気圧) のアルゴン流気中で820 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、820 を300分保時して水素化・不均化反応を行った。次に、820 のまま5.3 kPaに減圧したアルゴン流気中で60分保時し、脱水素・再結合処理を行った。得られたHDDR磁粉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9に示す。

【0064】

【表8】

合金No.	Nd (mass%)	Fe (mass%)	Co (mass%)	B (mass%)	Ga (mass%)
B	32.56	残余	7.09	1.06	0.21
C(比較例用)	28.99	残余	7.29	1.09	0.22

10

【0065】

【表9】

合金No.	$J_{max}$ (T)	$B_r$ (T)	$H_{cJ}$ (kA/m)
B	1.04	0.96	1262
C(比較例用)	1.14	1.07	1276

20

【0066】

表9において、 $J_{max}$  は、着磁したサンプルの着磁方向に1.6 MA/m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。

【0067】

次に、得られたHDDR磁粉に粒径約7  $\mu$ mのZn粉末を全体の0.5 mass%、ガラス瓶内で手混合した後、金属製の容器に充填し、高周波加熱用のコイルが設置された真空チャンバ内に設置し $1 \times 10^{-2}$  Paまで真空引きした。その後、混合粉末の充填された容器を高周波加熱によって750 で2分間熱処理した。得られ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)) で測定した。また得られたサンプルのZn残留量を、ICP発光分光分析法で測定した。結果を表10に示す。希土類量が29 mass%超の合金Bを使用した実施例32はZn粉末を混合し熱処理することで保磁力 $H_{cJ}$ が向上しているが、希土類量が29 mass%以下の合金Cを使用した比較例20は逆に保磁力 $H_{cJ}$ が低下している。また、Zn混合量に対し、サンプル中にZnは90%以上残留していた。

30

【0068】

【表10】

	合金No.	Zn混合量 (mass%)	Zn残留量 (mass%)	$J_{max}$ (T)	$B_r$ (T)	$H_{cJ}$ (kA/m)
実施例32	B	0.50	0.47	0.92	0.85	1397
比較例20	C	0.50	0.45	1.13	1.05	1205

40

【0069】

表10において、 $J_{max}$  は、着磁したサンプルの着磁方向に1.6 MA/m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。

50

【産業上の利用可能性】

【0070】

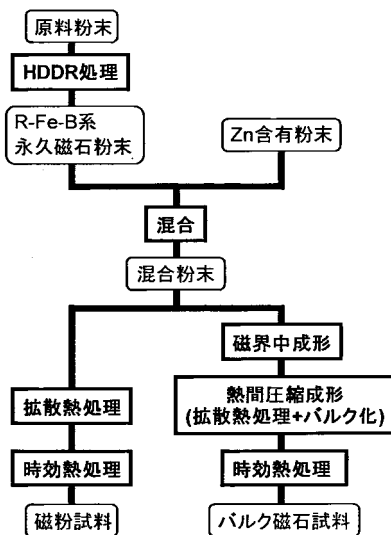
本発明によればGaなどの高価な添加元素や、Dy、Tbなどの希少資源の使用量を低減しつつ高性能な永久磁石が製造できる。

【符号の説明】

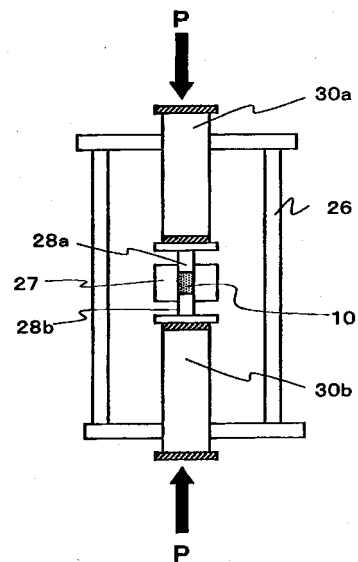
【0071】

- 26 チャンバ
- 27 金型
- 28a 上パンチ
- 28b 下パンチ

【図1】



【図2】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<b>B 2 2 F</b>	<b>3/14</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 2 2 F</b>	<b>3/14</b>	<b>D</b>
<b>B 2 2 F</b>	<b>3/24</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 2 2 F</b>	<b>3/24</b>	<b>K</b>
<b>C 2 2 C</b>	<b>33/02</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 2 2 C</b>	<b>33/02</b>	<b>K</b>

(56)参考文献 特開2002-105503(JP,A)  
 国際公開第2006/085581(WO,A1)  
 特開2004-111944(JP,A)  
 特開2001-355050(JP,A)  
 特開昭62-030845(JP,A)  
 特開平08-031677(JP,A)  
 国際公開第2007/135981(WO,A1)  
 国際公開第2008/065903(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 2 2 F 1 / 0 0 - 8 / 0 0  
 C 2 2 C 1 / 0 4 - 1 / 0 5  
 3 3 / 0 2  
 H 0 1 F 1 / 0 0 - 1 / 1 1  
 1 / 4 0  
 4 1 / 0 0 - 4 1 / 0 4  
 4 1 / 0 8 - 4 1 / 1 0