

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6198103号
(P6198103)

(45) 発行日 平成29年9月20日(2017.9.20)

(24) 登録日 平成29年9月1日(2017.9.1)

(51) Int.Cl. F I
 H O 1 F 41/02 (2006.01) H O 1 F 41/02 G
 H O 1 F 1/057 (2006.01) H O 1 F 1/057 1 6 0
 H O 1 F 1/057 1 7 0

請求項の数 2 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2013-32764 (P2013-32764)
 (22) 出願日 平成25年2月22日(2013.2.22)
 (65) 公開番号 特開2014-165228 (P2014-165228A)
 (43) 公開日 平成26年9月8日(2014.9.8)
 審査請求日 平成28年1月12日(2016.1.12)

(73) 特許権者 000005083
 日立金属株式会社
 東京都港区港南一丁目2番70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 榎 智仁
 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 井上 健一

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】

50%体積中心粒径が1μm以上10μm未満であり、 $R_2T_{1.4}B$ 相を含むR-T-B系合金粉末(RはNdおよび/またはPrを50原子%以上含む希土類元素、TはFe、またはFeとCo)、または、前記R-T-B系合金粉末に対し粒度150μm未満のR'金属(R'はNd、Pr、Dy、Tbから選ばれる1種以上)またはR'-M系合金(MはAl、Ga、Co、Feから選ばれる1種以上、R'はR'-M系合金全体の20原子%以上100原子%未満)の粉末を混合した混合粉末を用意する工程と、

前記R-T-B系合金粉末または混合粉末を成型して圧粉体を作製する工程と、

前記圧粉体に対し10kPa超500kPa以下の水素雰囲気中、または水素分圧が10kPa超500kPa以下の水素と不活性ガスの混合雰囲気中で650以上900以下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HD処理工程と、

2kPa以上10kPa以下の水素雰囲気中で650以上900以下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すDR処理工程と、

真空または不活性雰囲気中において前記圧粉体に対し650以上900以下の温度で熱処理を施し、それによって $R_2T_{1.4}B$ 相結晶粒の界面近傍に粒界相を形成させる粒界相形成熱処理工程と、

真空または不活性ガス雰囲気中において600以上900以下の温度で熱間圧縮成型によって真密度の96%以上まで密度を高める緻密化工程と、

10

20

真空または不活性ガス雰囲気中において800以上900以下の温度で熱処理を施す粒界相均質化工程を含むR-T-B系永久磁石の製造方法。

【請求項2】

前記HD工程前の昇温工程において200以上600以下の温度を水素雰囲気中で昇温する、請求項1に記載の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する。

10

【背景技術】

【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（ $Nd_2Fe_{14}B$ 型化合物相）を主相として含み、優れた磁気特性を発揮するため、様々な用途に用いられている。

【0003】

中でも、近年、ハイブリッド自動車や電気自動車などの駆動モータなど、高温で使用されるR-T-B系永久磁石の需要が拡大している。このような製品に用いられるR-T-B系永久磁石には高い保磁力が要求される。R-T-B系永久磁石の保磁力を高める方法として、R-T-B系永久磁石のRの一部をDyやTbなどの重希土類元素とすることにより、 $R_2T_{14}B$ 相（主相）の結晶磁気異方性を高めることが一般的に知られている。しかし、DyやTbなどの重希土類元素は地殻存在量が小さな希少元素であり、今後資源枯渇のリスクが顕在化する可能性がある懸念されており、DyやTbを使用せずにR-T-B系永久磁石の保磁力を高める技術が求められている。

20

【0004】

R-T-B系永久磁石のなかでも粉末冶金法で作製されるR-T-B系焼結磁石において、原料粉末の粉碎粒径を微細化することでDyやTbを使用せずに保磁力が向上することが非特許文献1などにより知られている。また、 $R_2T_{14}B$ 相の結晶粒径を粉末冶金法では困難なサブミクロンサイズまで微細化する方法として知られるHDDR（Hydrogenation-Disproportionation-Desorption-Recombination）処理法は、R-T-B系永久磁石においてDyやTbを使用せずにさらに高い保磁力が得られる可能性をもった技術として注目されており、例えば非特許文献2に開示されている。

30

【0005】

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、主にR-T-B系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ている。公知のHDDR処理によれば、まず、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700～1000に保持し、上記のインゴットまたは粉末に水素を吸蔵させる。その後、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中で温度700～1000で脱水素処理し、次いで冷却する。

40

【0006】

上記処理において、典型的には以下の反応が進行する。

【0007】

まず、所定温度で水素を吸蔵させる熱処理により、水素化および不均化反応が進行して微細組織が形成される。水素化および不均化反応の両方をあわせて「HD反応」と呼ぶ。

典型的なHD反応では、 $Nd_2Fe_{14}B + 2H_2 \rightarrow 2NdH_2 + 12Fe + Fe_2B$ の

50

反応が進行する。

【0008】

次いで、所定温度で水素を放出させる熱処理により、脱水素ならびに再結合反応が進行する。脱水素ならびに再結合反応をあわせて「DR反応」と呼ぶ。典型的なDR反応では、例えば $2NdH_2 + 12Fe + Fe_2B \rightarrow Nd_2Fe_{14}B + 2H_2$ の反応が進行する。こうして、微細な $R_2T_{14}B$ 結晶相を含む合金が得られる。

【0009】

なお、本明細書では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」と称する。また、HD処理およびDR処理の両方を行うことを「HDDR処理」と称する。

10

【0010】

HDDR処理で得られたR-T-B系HDDR磁石粉末（以下、「HDDR磁粉」と称する）は、結晶粒径が $0.1\mu m \sim 1\mu m$ であり、粉末ながら大きな保磁力を有し、磁気的な異方性を示している。しかし、HDDR処理のみではハイブリッド自動車や電気自動車用の駆動モータなどでの使用に耐えうる保磁力を有する磁粉を得ることが困難であった。また、ポンド磁石用のHDDR磁粉は減磁曲線の角型性が悪く耐熱性に乏しかった。

【0011】

近年、DyやTbを用いずにHDDR磁粉の保磁力を向上させる手法がいくつか提案されており、例えば特許文献1は、HDDR磁粉とR'-Al合金（R'はNdおよび/またはPrをR'全体に対して90原子%以上含み、DyおよびTbを含まない希土類元素）を混合して550～900℃で熱処理することでR'-Al合金がHDDR磁粉に拡散して保磁力が向上することを開示している。

20

【0012】

また、HDDR磁粉の角型性を改善しつつ、バルク磁石を得る方法として特許文献2に平均粒径 $10\mu m$ 未満のR-T-B系希土類合金粉末を圧粉体としてHDDR処理する方法が開示されている。

【0013】

ところで、R-T-B系焼結磁石においては、通常、焼結後もしくはさらに切削、研削などの加工を行った後に時効処理（真空または不活性ガス雰囲気中500～600℃程度の熱処理）を行って保磁力を向上させることが通常行われている。特許文献3には、R-T-B系磁石用原料粉末を成型、焼結、時効処理する例が記載されているが、その原料粉末としてHDDR磁粉を使用できることが記載されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】特開2012-049492号公報

【特許文献2】国際公開第2007/135981号公報

【特許文献3】特開平11-307379号公報

【非特許文献】

【0015】

【非特許文献1】小林久理真，高野隆之，佐川真人，電気学会マグネティックス研究会資料，MAG 05 118（2005）

【非特許文献2】広沢哲，西内武司，大久保忠勝，Li Wanfang，宝野和博，山崎二郎，竹澤昌晃，隅山兼治，山室佐益，日本金属学会誌 vol. 73 p. 135（2009）

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

特許文献1に記載されているように、HDDR磁粉とR'-Al系合金粉末を混合し熱処理することによって、R'-Al系合金が $R_2T_{14}B$ 相の結晶粒界に拡散し、保磁力

50

が向上する。しかしながら、HDDR磁粉にR'-Al系合金を拡散させた磁粉は減磁曲線の角型性が悪いという問題がある。

【0017】

また、特許文献2に記載の方法では角型性は改善したものの、得られた磁石はDyを用いることなく十分な保磁力を得ることは困難であった。

【0018】

なお、上述の通り、特許文献3には、R-T-B系磁石用原料粉末を成型、焼結、時効処理する例において、原料粉末としてHDDR磁粉を使用できることが記載されているが、HDDR磁粉に対して直接熱処理を行って保磁力を向上させた例はない。発明者らがHDDR磁粉に対して、焼結磁石と同様の条件で時効処理を行うことを試してみたところ、十分な保磁力向上効果は得られなかった。

10

【0019】

本発明の課題は、Dyを用いることなく十分な保磁力と角型性を有するR-T-B系永久磁石を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明の実施形態において、R-T-B系永久磁石の製造方法は、50%体積中心粒径が1 μ m以上10 μ m未満であり、R₂T₁₄B相を含むR-T-B系合金粉末(RはNdおよび/またはPrを50原子%以上含む希土類元素、TはFe、またはFeとCo)、または、前記R-T-B系合金粉末に対し粒度150 μ m未満のR'金属(R'はNd、Pr、Dy、Tbから選ばれる1種以上)またはR'-M系合金(MはAl、Ga、Co、Feから選ばれる1種以上、R'はR'-M系合金全体の20原子%以上100原子%未満)の粉末を混合した混合粉末を用意する工程と、前記R-T-B系合金粉末または混合粉末を成形して圧粉体を作製する工程と、前記圧粉体に対し10kPa超500kPa以下の水素雰囲気中、または水素分圧が10kPa超500kPa以下の水素と不活性ガスの混合雰囲気中で650以上900以下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と、2kPa以上10kPa以下の水素雰囲気中で650以上900以下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す工程と、真空または不活性雰囲気中において前記圧粉体に対し650以上900以下の温度で熱処理を施し、それによってR₂T₁₄B相結晶粒の界面近傍に粒界相を形成させる工程とを行い、多孔質磁石を得る。さらに真空または不活性ガス雰囲気中において熱間圧縮成型によって前記多孔質磁石の密度を真密度の96%以上まで高める緻密化工程を行い、その後、真空または不活性ガス雰囲気中において800以上900以下の温度で熱処理を施す粒界相均質化工程を行う。

20

30

【0021】

ある実施形態において、前記HD工程前の昇温工程において200以上600以下の温度を水素雰囲気中で昇温する。

【0022】

ある実施形態において、前記R-T-B系永久磁石の断面において0.00006 μ m²以上0.785 μ m²以下の面積を有するNd-rich相(Nd酸化物相を含む)の個数密度が2個/ μ m²以上である。

40

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、従来のHDDR磁粉やその磁粉を熱間圧縮成型によってバルク化した磁石と比べて良好な角型性を示し、かつ従来の多孔質磁石や多孔質磁石を熱間圧縮成型して得られる高密度磁石に比べて高い保磁力を有するR-T-B系永久磁石を製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本発明の実施形態で好適に使用され得るホットプレス装置を示す図である。

50

【図2】本発明のR-T-B系永久磁石および同組成の焼結磁石に対して熱処理を行った時の熱処理温度と保磁力の関係を示したグラフである。

【図3】本発明の実施例の実験例2において、粒界相均質化熱処理温度と保磁力の関係を示した図である。

【図4】本発明の実施例の実験例4において、粒界相均質化熱処理温度と保磁力の関係を示した図である。

【図5】本発明の実施例の比較例33における高密度磁石の断面加工写真である。

【図6】本発明の実施例の比較例36における高密度磁石の断面加工写真である。

【図7】本発明の実施例の比較例40における高密度磁石の断面加工写真である。

【図8】本発明の実施例の実験例20における高密度磁石の断面加工写真である。

10

【発明を実施するための形態】

【0025】

本発明においては、後述の圧粉体作製工程によって得られた圧粉体に対して、10kPa超500kPa以下の水素雰囲気中、または水素分圧が10kPa超500kPa以下の水素と不活性ガスの混合雰囲気中で650以上900以下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(HD処理工程)。その後、2kPa以上10kPa以下の水素雰囲気中で650以上900以下の温度で熱処理を施すことで、R-T-B系合金粉末の $R_2T_{14}B$ 相への脱水素反応と再結合反応を十分に進行させ、Feの残留を減らす(DR処理工程)。その後、真空または不活性雰囲気中において前記圧粉体に対し650以上900以下の温度で熱処理を施し、R-rich相への脱水素反応を進行させR-rich相を $R_2T_{14}B$ 相結晶粒の界面近傍に拡散させて粒界相を形成させ(粒界相形成熱処理)多孔質磁石を得る。その後、多孔質磁石を熱間圧縮成形によって真密度の96%以上に緻密化させ、高密度磁石を得る。その後、高密度磁石に対して真空または不活性雰囲気中において800以上900以下の温度で熱処理を施し、主に磁石内で偏析したR-rich相を粒界に拡散させてその分布を均質化させる(粒界相均質化処理)。

20

【0026】

以下、本発明のR-T-B系永久磁石の製造方法における、上記の製造工程について、望ましい実施形態を詳細に説明する。

【0027】

30

<圧粉体作製工程>

R-T-B系合金粉末を成型し、圧粉体を作製する。R-T-B系合金粉末に後述のR'金属(R'はNd、Pr、Dy、Tbから選ばれる1種以上)またはR'-M系合金(MはAl、Ga、Co、Feから選ばれる1種以上、R'はR'-M系合金全体の20原子%以上100原子%以下)の粉末をあらかじめ混合した混合粉末を成型して圧粉体を作製してもよい。圧粉体を成型する工程は、10MPa~200MPaの圧力を付加し、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。成型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時の圧粉体密度(成型体密度)は、 $3.5\text{g/cm}^3 \sim 5.2\text{g/cm}^3$ 程度である。

【0028】

40

上記の成型工程は、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多孔質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型工程を実行し、最終的に異方性の多孔質磁石を得ることが望ましい。

【0029】

この圧粉体の内部には、後に行うHDDR処理において水素ガスが移動・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。また、本発明では、50%体積中心粒径が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満の原料粉末を使用しているため、水素が粉末粒子内の全体を移動することが容易である。したがって、HDDR処理における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処理後の組織が均質化されるた

50

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が見られる。

【0030】

< HDDR 処理 >

次に上記圧粉体作製工程によって得られた圧粉体に対し、HDDR処理を施す。本実施形態において、HDDR処理は昇温工程、HD処理工程、DR処理工程、粒相形成熟処理工程の4工程を含む。

【0031】

(昇温工程)

昇温工程は、上記圧粉体作製工程によって得られた圧粉体に対し、HD処理工程の処理温度まで圧粉体を加熱する工程である。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。昇温中に低温でR-T-B系合金粉末のHD反応が進行して配向度が低下することを抑制するために、600まで水素を含む雰囲気で昇温して圧粉体を水素化させた後、600以降は不活性ガス雰囲気、または真空中で昇温してもよい。

10

【0032】

(HD処理工程)

次いで行うHD処理工程は、水素雰囲気中において $R_2T_{14}B$ 相をHD反応させて不均化組織を得る工程である。この時、HD処理工程の温度および水素分圧を適正に制御することによって最終的に得られる磁石の磁気的異方性を高めることができる。HD処理工程の温度は650以上900以下である。650未満では不均化が十分に進むまでに時間がかかりすぎる。また、900を超えると不均化組織が粗大化するため、後のDR処理工程によって得られる $R_2T_{14}B$ 相の集合組織が粗大となり、磁気特性、特に保磁力の低下を招く。特に粒成長を抑制するという観点から、HD処理工程の温度を900以下に設定することがより望ましい。

20

【0033】

HD処理工程の水素分圧は10kPa超500kPa以下である。水素分圧が10kPa未満では $R_2T_{14}B$ 相の不均化が十分に進むまでに時間がかかりすぎるため、生産性の低下を招く可能性がある。水素分圧の下限は20kPaであることが望ましい。また、500kPaを超える水素分圧では、処理に特殊な装置が必要となる可能性がある。水素分圧の上限は150kPa以下であることが望ましい。水素分圧が150kPaを超えると水素吸蔵が急激に起こってしまい、水素吸蔵に伴う体積膨張によって圧粉体にクラックが入ってしまう可能性がある。

30

【0034】

HD処理工程に要する時間は、10分以上5時間以下であることが望ましい。10分未満では、 $R_2T_{14}B$ 相の不均化が十分に進まない可能性がある。また、5時間を超えると不均化組織が粗大化するため、DR処理工程後の再結合組織が粗大となり、磁気特性、特に保磁力の低下を招く可能性がある。より望ましくは15分以上2時間以下である。

【0035】

(DR処理工程)

次いで行うDR処理工程は、2kPa以上10kPa以下の水素雰囲気中で650以上900以下の温度で熱処理を施し、R-T-B系合金粉末の脱水素および再結合反応を起こし、 $R_2T_{14}B$ 相を再結合反応により生成させる。高い保磁力を得るためには3kPa以上8kPa以下がより好ましい。

40

【0036】

DR処理の雰囲気を従来の真空および不活性ガス雰囲気から、2kPa以上10kPa以下の水素雰囲気に替えることでR-T-B系合金粉末のR水素化物からR-rich相への脱水素反応を抑制しつつ、 $R_2T_{14}B$ 相への脱水素反応と再結合反応だけを十分に進行させることによって従来処理で存在していた-R相の残留を減少させることがで

50

きる。残ったR水素化物はこの後の粒界相形成熱処理工程において脱水素反応を進行させ、R - r i c h相を $R_2 T_{14} B$ 相結晶粒の粒界に拡散させる。

【0037】

2 k P a以上10 k P a以下の水素雰囲気は、例えば真空ポンプなどによって排気速度を制御しつつ熱処理装置内を排気してHD処理工程後の圧粉体から脱水素して発生する水素とバランスさせることで実現できる。

【0038】

DR処理工程の温度は650 以上900 以下である。650 未満では脱水素反応が実質的に起こらない。また、900 を超えると再結合した $R_2 T_{14} B$ 相が結晶粒成長してしまうため、磁気特性、特に保磁力の低下を招く。また、DR処理工程に要する時間は、15分程度で $R_2 T_{14} B$ 相の再結合反応は完了するため15分以上が望ましく、30分以上処理することにより、さらなる保磁力の向上効果を得ることができるのでより望ましい。逆に長時間処理しすぎると生産コストの増加につながるため10時間以下が望ましく、3時間以下がより望ましい。

10

【0039】

DR処理工程で生成した $R_2 T_{14} B$ 相は典型的には0.1 μm 以上1.0 μm 以下の平均結晶粒径を有する集合組織を形成する。

【0040】

また、HD処理工程とDR処理工程の間で数分程度、不活性ガスを流気して熱処理装置内の水素を置換しても良い。それによってDR処理工程において真空ポンプで熱処理装置内を排気する際に大量の水素がポンプ内へ流入することがなく、安全に処理がおこなえる。

20

【0041】

(粒界相形成熱処理工程)

次いで行う粒界相形成熱処理工程は、真空または不活性雰囲気において650 以上900 以下で保持することにより、R - T - B系合金粉末に含まれるRの水素化物やR' - M系合金粉末の脱水素反応を起こし、Rに富む液相が生成し、 $R_2 T_{14} B$ 相の結晶粒界に粒界相(希土類リッチ相)が形成されて保磁力が発現する。さらに、焼結反応も同時に起こり、多孔質の永久磁石となる。

【0042】

R' - M系合金粉末を混合して圧粉体を形成した場合、R' - M系合金粉末を混合していない場合に比べ、粒界相(希土類リッチ相)がより均質に形成されるために高い保磁力が得られる。

30

【0043】

粒界相形成熱処理工程の雰囲気は、保磁力の観点から処理中の酸化を抑えるために、不活性ガスを導入しつつ真空排気することによる減圧雰囲気が望ましい。また粒界相形成熱処理工程の温度は650 以上900 以下である。650 未満では脱水素反応が実質的に起こらない。また、900 を超えると $R_2 T_{14} B$ 相が結晶粒成長してしまうため、磁気特性、特に保磁力の低下を招く。また、粒界相形成熱処理工程に要する時間は、5分以上10時間以下が望ましく、10分以上1時間以下がより望ましい。

40

【0044】

<多孔質磁石>

上記HDDR処理によって、3.5 g / c m ³以上7.0 g / c m ³以下の密度を有する多孔質磁石が得られる。この多孔質磁石には、HDDR処理工程で相互に結合した粉末粒子の間に、三次元網状に連通する長径10 μm 程度の空隙が存在している。圧粉体を構成していた個々の粉末粒子は、HDDR処理により隣接する粉末粒子と結合し、剛性を発揮する三次元構造を形成するとともに、個々の粉末粒子内では微細なNd₂Fe₁₄B型結晶相の集合組織が形成されている。本発明のR - T - B系多孔質磁石の密度は、3.5 g / c m ³以上7.0 g / c m ³以下であるが、粉末粒子間の隙間が存在した状態でも、粒子同士が結合し、十分な機械的強度と優れた磁気特性とを発揮する。

50

【0045】

<多孔質磁石の熱間圧縮成型>

上記の方法によって得られた多孔質磁石は、ホットプレス法などの熱間圧縮成形によって高密度化を行い、平均結晶粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下の $R_2T_{14}B$ 相の集合組織を有する高密度磁石を得る。以下に熱間圧縮成型による高密度化について、具体的な実施形態の一例を示す。多孔質磁石に対する熱間圧縮は、公知の熱間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)、HIP、熱間圧延などの熱間圧縮成型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が好適に用いられ得る。以下、ホットプレスを行う手順について説明する。

10

【0046】

本実施形態では、図1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と多孔質磁石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。

【0047】

上述した方法によって作製した多孔質磁石(図1では参照符号「10」と付している)を、図1に示す金型27に装填する。このとき、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望ましい。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、タングステンカーバイドなどの超硬合金が望ましい。なお、多孔質磁石10の外形寸法は金型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、多孔質磁石10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、真空(1.3Pa 以下)または不活性雰囲気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望ましい。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などの加熱装置と、多孔質磁石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。

20

【0048】

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、加熱装置により金型27を加熱し、金型27に装填された多孔質磁石10の温度を $600\sim 900$ に高め、 $9.8\sim 294\text{MPa}$ の圧力Pで多孔質磁石10を加圧する。多孔質磁石10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望ましい。金型の温度が十分に高くない場合には、加圧時に多孔質磁石に割れが生じたり、得られる高密度磁石の配向度が悪化してしまう可能性がある。加圧しながら $600\sim 900$ の温度で10分以上保持した後、冷却する。加熱圧縮により高密度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、本実施例の磁石をチャンバから取り出す。こうして、上記の多孔質磁石からR-T-B系高密度磁石を得ることができる。

30

【0049】

得られた磁石の密度は真密度の96%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、例えば特開平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。このような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。

40

【0050】

<高密度磁石の粒界相均質化熱処理工程>

熱間圧縮成形によって得られた高密度磁石に対して粒界相均質化工程をおこなう。具体的には、真空または不活性ガス(ArやHeなど)雰囲気中において 800 以上 900 以下の温度で熱処理を施し、高密度磁石内で偏析したR-rich相を粒界に拡散させ

50

てその分布を均質化させる。熱処理に要する時間は、5分以上5時間以下であることが望ましく、10分以上1時間以下がより望ましい。

【0051】

以下、焼結磁石に対する熱処理と比較することによって、本発明の高密度磁石における粒界相均質化熱処理工程の効果について説明する。

【0052】

図2は、本発明の実施形態における高密度磁石と、比較として同組成の焼結磁石に対して、熱処理を450～950の温度で行った時の熱処理温度と保磁力との関係を示したグラフである。図2に示すようにDR処理工程で水素分圧を制御してAr減圧で熱処理（粒界相形成熱処理）した後に熱間圧縮成形によって高密度化をおこなった本発明の高密度磁石の保磁力（ H_{cJ} ）は、450～950で熱処理（粒界相均質化熱処理）した際、450～550付近で極大値をとって、熱処理前に比べ若干向上する。この現象は同組成の焼結磁石でも同程度の温度付近で起こっていることから、一般的に焼結磁石でおこなわれている時効処理と同様の現象と考えられる。その後保磁力（ H_{cJ} ）は、700付近で極小値をとった後、800から再び向上し、900付近で最大値をとる。この時に得られる保磁力（ H_{cJ} ）は同組成の焼結磁石と比べ、200kA/m近く高い値であり、Dyを用いることなく高い保磁力が得られることが分かる。この800～900の温度で保磁力（ H_{cJ} ）が向上する現象は、同組成の焼結磁石では見られない現象であり、本発明の製造方法によって得られた高密度磁石でのみ見られる現象である。

【0053】

<追加熱処理工程>

粒界相均質化工程をおこなった高密度磁石に対して追加熱処理工程をおこなっても良い。具体的には、真空または不活性ガス（ArやHeなど）雰囲気中において450以上650以下の温度で熱処理を施す。熱処理に要する時間は、5分以上5時間以下であることが望ましく、10分以上1時間以下がより望ましい。

【0054】

以下、本発明によるR-T-B系永久磁石の製造方法におけるR-T-B系合金粉末およびR-T-B系合金粉末とR'金属またはR'-M系合金の粉末との混合粉末について、望ましい実施形態を詳細に説明する。

【0055】

<R-T-B系合金>

まず、主たる相として硬磁性相である $R_2T_{14}B$ 相および希土類リッチ相を含むR-T-B系合金を用意する。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）を含んでもよい。TはFeまたはFeとCoである。このR-T-B系合金は、 $R_2T_{14}B$ 相を体積比率で50%以上含んでいることが望ましい。原料合金に含まれる希土類元素Rの大部分は、 $R_2T_{14}B$ 相および希土類リッチ相を構成しているが、一部は R_2O_3 やその他の相を構成している。

【0056】

希土類元素Rの組成比率は原料合金全体の10原子%以上30原子%以下であることが望ましく、12原子%以上17原子%以下であることがより望ましい。後述するR'-M系合金を混合する場合には12原子%以上14原子%以下であると、HDDR処理後の組織において1 μ m以上の希土類リッチ相の塊を減らすことができる。また、HDDR処理中の $R_2T_{14}B$ 相の粒成長を抑制でき、同時に $R_2T_{14}B$ 相の構成比率を高められる。その結果 H_{cJ} や減磁曲線の角型性の向上が期待できる。さらに、熱間圧縮成形までおこなった際の磁化の向上も図れる。また、希少元素であることから多量に用いることは避けるべきではあるがRの一部をDyおよび/またはTbとすることで、保磁力を向上させることもできる。

【0057】

Bの組成比率は原料合金全体の3原子%以上15原子%以下が望ましく、5原子%以上

10

20

30

40

50

8原子%以下がより望ましく、5.5原子%以上7.5原子%以下がさらに望ましい。Bはその一部をCで置換してもよいが、その置換量は置換前のBの量に対して10原子%以下であることが望ましい。

【0058】

「T」は残余を占め、Fe、またはFeおよびFeの一部を置換したCoである。その置換量はT全体の量に対して50原子%以下であることが望ましい。また、原料合金全体に対するCoの総量は、コストなどの観点から、20原子%以下であることが望ましく、5原子%以下であることがさらに望ましい。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、0.5原子%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。

10

【0059】

磁気特性向上などの効果を得るため、Al、Ti、V、Cr、Ga、Nb、Mo、In、Sn、Hf、Ta、W、Cu、Si、Zr、Ni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、総量で全体の10原子%以下とすることが望ましい。原料合金には不可避の不純物を含有していてもよい。

【0060】

R-T-B系合金は、磁気特性に悪影響を及ぼすFe相の量を低減することのできるストリップキャスト法により作製することが望ましいが、ブックモールド法、遠心鑄造法、アトマイズ法などによっても作製することができる。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、真空または不活性ガス雰囲気において、典型的には1000以上の温度で実行され得る。

20

【0061】

<R-T-B系合金粉末>

得られたR-T-B系合金は、後述するR'-M系合金と混合しない場合、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粗粉碎し、大きさ50 μm ~1000 μm 程度の粗粉碎粉末を作製する。この粗粉碎粉末に対してジェットミルなどによる微粉碎を行い、50%体積中心粒径が1 μm 以上10 μm 未満のR-T-B系合金粉末を作製する。

【0062】

なお、50%体積中心粒径(D_{50})は気流分散型レーザー回折法により測定できる。50%体積中心粒径が明らかに所望の範囲内であることを確認できるレベルである場合には、任意抽出の粉末の粒径を電子顕微鏡観察によって簡易に確認してもよい。

30

【0063】

<R'の金属またはR'-M系合金(拡散材)>

R'の金属またはR'-M系合金を用意する。ここで、「R'」は希土類元素であり、Nd、Pr、Dy、Tbからなる群から選択された少なくとも1種の希土類元素である。また、「M」は、Al、Ga、Co、Feからなる群から選択された少なくとも1種の元素である。R'-M系合金は、後に記載する水素吸蔵処理においてR'の水素化物($R'H_x$)とR'-M化合物($R'M$ 、 $R'M_2$ など)とに分解するが、このとき生成するR'-M化合物の融点が、後に記載するHD処理の熱処理温度よりも高くなるように、「M」を選ぶことが望ましい。拡散材は、不可避の不純物を含有していてもよい。

40

【0064】

R'-M系合金における希土類元素R'の組成比率は20原子%以上100原子%未満であり、25原子%以上100原子%未満であることが望ましく、40原子%以上98原子%以下であることがより望ましく、60原子%以上90原子%以下であることがさらに望ましい。

【0065】

R'の金属またはR'-M系合金は、ブックモールド法、遠心鑄造法、アトマイズ法、ストリップキャスト法、液体超急冷法などの公知の方法によって作製することができる。

50

【 0 0 6 6 】

さらに、それらの方法によって作製した R' - M 系合金は、10 kPa 以上の水素雰囲気中、または水素分圧が 10 kPa 以上の水素と不活性ガスの混合雰囲気において 900 以下の温度で水素吸蔵させることで、HDDR 処理の昇温工程における R' - M 系合金の R - T - B 系合金粉末への拡散を抑制することができる。この水素吸蔵処理によって、R' - M 系合金は R' の水素化物と R' - M 化合物に分解される。R' の水素化物の融点は、HD 処理工程の処理温度よりも高いため、R' - M 合金の R - T - B 系合金粉末への拡散を抑制することができる。

【 0 0 6 7 】

なお、上述に記載の、HDDR 処理の昇温工程において、600 まで水素を含む雰囲気中で昇温して圧粉体を水素化させた後、600 以上は不活性ガス雰囲気、または真空中で昇温することによっても、同じように昇温中の R' - M 系合金の R - T - B 系合金粉末への拡散を抑制することができる。

【 0 0 6 8 】

< 混合粉末 >

R' - M 系合金を混合する場合は、あらかじめ上記 R - T - B 系合金と R' - M 系合金を混合した混合粉末を作製する。その際、R - T - B 系合金と R' - M 系合金を別々に粉碎した後に混合しても、R - T - B 系合金と R' - M 系合金の混合物を粉碎してもよい。

【 0 0 6 9 】

R - T - B 系合金と R' - M 系合金を別々に粉碎する場合には、まず R - T - B 系合金を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粗粉碎し、大きさ 50 μm ~ 1000 μm 程度の粗粉碎粉末を作製する。この粗粉碎粉末に対してジェットミルなどによる微粉碎を行い、50% 体積中心粒径が 1 μm 以上 10 μm 未満の R - T - B 系合金粉末を作製する。

【 0 0 7 0 】

一方、R' - M 系合金を機械的粉碎法や水素吸蔵粉碎法などを用いて粗粉碎し、例えば大きさ 150 μm 未満の R' - M 系合金粉末を作製する。拡散材の粉碎時には、粉碎性の向上などを目的として固体潤滑剤および/または液体潤滑剤を添加してもよい。R' - M 系合金粉末の大きさは、JIS Z 2510 記載の方法によって JIS Z 8801 - 1 に規定のふるいを用いて分級し、所望の粒度の範囲に調整すればよいが、R' - M 系合金粉末も 50% 体積中心粒径は気流分散型レーザー回折法によって測定して求めるか、電子顕微鏡によって確認する。

【 0 0 7 1 】

作製した R - T - B 系合金粉末と R' - M 系合金粉末を公知の粉末混合法によって混合し混合粉末を得る。

【 0 0 7 2 】

取り扱いの観点から、R - T - B 系合金粉末および R' - M 系合金粉末の 50% 体積中心粒径はそれぞれ 1 μm 以上であることが望ましい。50% 体積中心粒径が 1 μm 未満になると、混合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、50% 体積中心粒径を 3 μm 以上に設定することが望ましい。拡散材粉末の 50% 体積中心粒径は、酸化抑制の観点から 10 μm 以上であることが好ましい。成型体の機械的強度向上という観点から、R - T - B 系合金粉末の 50% 体積中心粒径の望ましい上限は 9 μm であり、さらに望ましい上限は 8 μm である。また、HDDR 反応の均一性という観点から、R' - M 系合金粉末の粒径は 150 μm 未満である。

【 0 0 7 3 】

R - T - B 系合金と R' - M 系合金を別々に粉碎することにより、R - T - B 系合金粉末の 50% 体積中心粒径を 1 μm 以上 10 μm 未満、R' - M 系合金粉末の 50% 体積中心粒径を 10 μm 以上とすることができ、特に酸素と反応しやすい R' - M 系合金粉末の酸化を抑制することができる。

10

20

30

40

50

【0074】

また、R-T-B系合金とR'-M系合金の混合物を粉砕する場合には、まずR-T-B系合金とR'-M系合金の混合物をジョークラッシャーなどの機械的粉砕法や水素吸蔵粉砕法などを用いて粗粉砕し、大きさ50 μm ~1000 μm 程度の粗粉砕粉末を作製する。この粗粉砕粉末に対してジェットミルなどによる微粉砕を行い、50%体積中心粒径が1 μm 以上10 μm 未満の混合粉末を作製する。R-T-B系合金とR'-M系合金をそれぞれ大きさ50 μm ~1000 μm 程度の粗粉砕粉末としてから混合し、混合した粗粉砕粉を微粉砕してもよい。

【0075】

混合粉末の50%体積中心粒径が1 μm 未満になると、混合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。取り扱いをより容易にするためには、50%体積中心粒径を3 μm 以上に設定することが望ましい。圧粉体の機械的強度向上という観点から、50%体積中心粒径の望ましい上限は9 μm であり、より望ましい上限は8 μm である。

【0076】

R-T-B系合金とR'-M系合金の混合物を粉砕することによって、R-T-B系合金と拡散材が均一に混合された混合粉末を容易に作製することができる。

【0077】

R-T-B系合金とR'-M系合金の混合比は、重量比で(R-T-B系合金):(拡散材)=m:1(5<m<100)であることが望ましい。mが5未満であると、R'-M系合金の割合が多くなりすぎるために、主相である $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 相の体積率の低下を招き、結果として残留磁束密度の低下を招く可能性がある。また、mが100を超えるとR'-M系合金を添加した効果がほとんど得られなくなる可能性がある。

【0078】

混合粉末における希土類元素RおよびR'の総量は、混合粉末全体の10原子%以上30原子%以下であることが望ましく、12原子%以上17原子%以下であることがより望ましい。また、混合粉末における希土類元素RおよびR'の総量は、混合粉末全体の15原子%以下であると、ホットプレス後に金型から取り出しやすいのでより望ましい。

【0079】

上記圧粉体の成型工程、およびR-T-B系合金やR'-M系合金の粉砕工程は、R-T-B系合金粉末やR'-M系合金粉末の酸化を抑制しながら行うことが望ましい。R-T-B系合金粉末やR'-M系合金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で行うことが望ましい。DR処理前の圧粉体の酸素量は1質量%以下に抑制することが望ましく、0.6質量%以下に抑制することがより望ましい。

【0080】

本発明のR-T-B系永久磁石は、組織において特徴的なNd-rich相の分散状態を以下のような方法で評価することができる。磁石をクロスセクションポリッシャ(例えば装置名:SM-09010、日本電子製)にて切削加工し、加工断面の反射電子像をFE-SEM(例えば装置名:JSM-7001F、日本電子製)を用いて倍率5000倍で撮影する。反射電子像において主相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相のコントラストは暗く、粒界相であるNd-rich相(Nd酸化物相を含む)は明るく表示される。撮影した5000倍の画像を用い、領域24 μm \times 18 μm (実寸法)からNd-rich相3重点を画像編集ソフト(例えば製品名:Photoshop Elements 9、Adobe Systems製)で2値化処理により抽出する。また、画像解析ソフト(例えば製品名:WinROOF、三谷商事製)でNd-rich相3重点の数密度および総面積を測定する。その際、0.00006 μm^2 未満のNd-rich相と0.785 μm^2 超のNd-rich相は保磁力の向上にほとんど寄与しないと考えられるため除外する。本発明のR-T-B系永久磁石は、以上のような方法により0.00006 μm^2 以上0.785 μm^2 以下の面積を有するNd-rich相の個数密度が2個/ μm

10

20

30

40

50

² 以上存在することが特徴として評価される。

【実施例】

【0081】

下の表1に示す組成のR-T-B系合金を用意し、上述した実施形態の製造方法により、高密度磁石を作製した。以下、本実験例における高密度磁石の作製方法を説明する。

【0082】

【表1】

R-T-B 系合金	合金組成(原子%)									
	Nd	Fe	Co	B	Ga	Cu	Al	Ti	Zr	Mo
B1	15.0	74.8	2.9	5.9	0.2	0.1	1.2	-	-	-
B2	12.7	77.5	3.0	6.1	0.2	-	-	-	-	-
B3	12.7	78.0	3.0	6.1	0.2	0.1	-	-	-	-
B4	12.7	78.5	3.0	6.1	0.2	0.1	-	0.1	-	-
B5	12.7	76.4	3.0	6.1	0.2	0.1	-	-	0.1	-
B6	12.7	76.9	3.0	6.1	0.2	0.1	-	-	-	0.1

10

【0083】

(実験例1)

まず、表1のB1の組成を有するR-T-B系合金をストリップキャスト法で作製した。得られた合金を水素吸蔵崩壊法によって粒径425 μ 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、50%体積中心粒径4.2 μ mのR-T-B系合金粉末を得た。なお、50%体積中心粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置(Sympatec社製、HEROS/RODOS、以下すべて同じ装置で測定)によって測定した。

20

次に、R-T-B系合金粉末をプレス装置の金型に充填し、1.2MA/mの磁界中において、磁界と直角方向に32MPaの圧力を印加して圧粉体を作製した。圧粉体の密度は、寸法と重量に基づいて計算すると、4.2g/cm³であった。

【0084】

次に、圧粉体に対してHDDR処理を行った。圧粉体を100kPaのアルゴン流気中で860 $^{\circ}$ Cまで14/minの昇温速度で昇温し、次いで雰囲気を100kPaの水素流気に切り替えた後、860 $^{\circ}$ Cを120分保持してHD処理工程を行った。その後、860 $^{\circ}$ Cに保持したままAr流気に切り替えて2分保持して熱処理装置内の雰囲気を置換した。次いでArガスを止めて熱処理装置内を真空ポンプで排気し、圧粉体から発生する水素の排気速度を調整して熱処理装置内の水素圧力を4.0kPaに調整しながら60分保持し、DR処理工程を行った。次いで860 $^{\circ}$ Cのまま5.3kPaに減圧したアルゴン流気中で10分保持し、粒界相形成熱処理工程を行った。その後、100kPaのアルゴン流気中で室温まで冷却し、多孔質磁石を得た。作製した多孔質磁石の寸法と重量から密度を計算すると、5.55g/cm³であった。

30

【0085】

さらに多孔質磁石を超合金製の金型中で800 $^{\circ}$ Cに加熱し、50MPaの圧力で20分間の熱間圧縮処理(ホットプレス)を行うことにより、密度7.52g/cm³の高密度磁石を得た。作製した高密度磁石に対して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2(比較例1)に示す。

40

【0086】

さらに高密度磁石に対して10⁻²Pa以下の真空中で700 $^{\circ}$ C~950 $^{\circ}$ Cで60minの粒界相均質化熱処理工程を行い、真空中で室温まで冷却した。得られた試料に対し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2に示す。表2に示すように、熱処理を行わなかった磁石(比較例1)に対して、700 $^{\circ}$ Cおよび950 $^{\circ}$ Cで熱処理した場合(比較例2および比較例3)は保磁力が低下したが、800 $^{\circ}$ C~900 $^{\circ}$ Cで熱処理した

50

場合（実施例 1 ~ 3）は保磁力が向上した。

【 0 0 8 7 】

【表 2】

R-T-B 系合金	熱処理 温度 (°C)	B _r (T)	H _{cJ} (kA/m)	(BH) _{max} (kJ/m ³)	H _k /H _{cJ}	
B1	-	1.26	1205	313	0.84	比較例1
	700	1.27	1183	309	0.83	比較例2
	800	1.27	1243	322	0.83	実施例1
	850	1.27	1298	309	0.77	実施例2
	900	1.27	1336	316	0.78	実施例3
	950	1.27	1146	271	0.38	比較例3

10

【 0 0 8 8 】

（実験例 2）

H D 処理工程までの昇温を、600 () までは 100 k P a の水素流気中で 14 / m i n の昇温速度で昇温し、その後雰囲気を 100 k P a のアルゴン流気に切り替えた後、860 まで 14 / m i n の昇温速度で昇温したこと以外は実験例 1 と同様にして多孔質磁石 A（本発明の熱処理工程）を作製した。また、H D 処理工程の後、A r 流気に切り替えて 2 分保持して熱処理装置内の雰囲気を置換した後、従来のように 860 のまま 5 . 3 k P a に減圧したアルゴン流気中で 60 分保持し D R 処理工程を行い、その後粒界相形成熱処理工程を行わなかったこと以外は多孔質磁石 A と同様にして多孔質磁石 B（従来の D R 処理工程）を作製した。作製した多孔質磁石の寸法と重量から密度を計算すると、それぞれ多孔質磁石 A が 5 . 7 7 g / c m ³、多孔質磁石 B が 5 . 8 5 g / c m ³ であった。

20

【 0 0 8 9 】

さらに多孔質磁石を超合金製の金型中で 800 に加熱し、50 M P a の圧力で 20 分間の熱間圧縮処理（ホットプレス）を行うことにより、多孔質磁石 A から密度 7 . 5 2 g / c m ³、多孔質磁石 B から 7 . 5 1 g / c m ³ の高密度磁石を得た。作製した高密度磁石に対して 3 . 2 M A / m のパルス磁界で着磁した後、磁気特性を B H トレーサー（装置名：M T R - 1 4 1 2（メトロン技研社製））で測定した。結果を表 3（比較例 4）、表 4（比較例 10）に示す。

30

【 0 0 9 0 】

さらに高密度磁石に対して 10⁻² P a 以下の真空中にて 450 ~ 950 で 60 m i n の熱処理を行い、真空中で室温まで冷却した。得られた試料に対し 3 . 2 M A / m のパルス磁界で着磁した後、磁気特性を B H トレーサー（装置名：M T R - 1 4 1 2（メトロン技研社製））で測定した。多孔質磁石 A の結果を表 3 に示す。また、多孔質磁石 B の結果を表 4 に示す。さらに多孔質磁石 A と多孔質磁石 B の粒界相均質化熱処理温度と保磁力（H_{cJ}）の関係を示した図を図 3 に示す。表 3、表 4、図 3 に示すように D R 処理工程で水素分圧を制御して A r 減圧で熱処理（粒界相形成熱処理）した後に熱間圧縮成形によって高密度化をおこなった本発明の高密度磁石の保磁力（H_{cJ}）は 450 ~ 950 で熱処理（粒界相均質化熱処理）した際、少なくとも 450 ~ 550 の間で極大値をとって、熱処理前に比べ若干向上する。この現象は実験例 5 で後述するように R - T - B 系焼結磁石で一般的におこなわれている保磁力向上のための熱処理（いわゆる時効処理）と温度範囲がほぼ一致するため同様の現象と考えられる。それより高温では保磁力（H_{cJ}）は、700 付近で極小値をとった後、800 から再び向上し 900 付近で最大値をとる。この現象は従来の D R 処理工程で作製された多孔質磁石 B から得られた高密度磁石や実験例 5 で後述するような R - T - B 系焼結磁石では見られない現象であり、本発明の製造方法によって得られた高密度磁石でのみ見られる現象である。

40

【 0 0 9 1 】

【表 3】

R-T-B 系合金	DR処理		粒界相形成熱処理		熱処理 温度 (°C)	B _r (T)	H _{cJ} (kA/m)	(BH) _{max} (kJ/m ³)	H _k /H _{cJ}	
	水素分圧 (kPa)	処理時間 (min)	Ar減圧 (kPa)	処理時間 (min)						
B1	4	60	5.3	10	-	1.27	1222	309	0.78	比較例4
					450	1.28	1231	322	0.85	比較例5
					500	1.28	1305	317	0.78	比較例6
					650	1.27	1279	317	0.85	比較例7
					700	1.27	1221	317	0.80	比較例8
					800	1.27	1270	319	0.82	実施例4
					850	1.28	1314	316	0.76	実施例5
					900	1.27	1365	316	0.76	実施例6
					950	1.26	496	157	0.34	比較例9

10

【 0 0 9 2 】

【表 4】

R-T-B 系合金	DR処理		熱処理 温度 (°C)	B _r (T)	H _{cJ} (kA/m)	(BH) _{max} (kJ/m ³)	H _k /H _{cJ}	
	Ar減圧 (kPa)	処理時間 (min)						
B1	5.3	60	-	1.27	982	308	0.84	比較例10
			500	1.27	1029	309	0.82	比較例11
			700	1.27	964	307	0.85	比較例12
			800	1.28	965	311	0.85	比較例13
			850	1.29	978	316	0.84	比較例14
			900	1.29	963	319	0.86	比較例15
			950	1.28	532	160	0.30	比較例16

20

【 0 0 9 3 】

さらに表 3 における実施例 4 ~ 6 の高密度磁石に対し、 1.0×10^{-2} Pa 以下の真空中にて 500 で 60 min の追加熱処理を行い、真空中で室温まで冷却した。得られた試料に対し 3.2 MA/m のパルス磁界で着磁した後、磁気特性を BHT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 5 に示す。表 5 に示すように 500 の追加熱処理によってさらに保磁力が向上することが分かる。

30

【 0 0 9 4 】

【表 5】

R-T-B 系合金	熱処理 温度 (°C)	追加熱処理 温度 (°C)	B _r (T)	H _{cJ} (kA/m)	(BH) _{max} (kJ/m ³)	H _k /H _{cJ}	
B1	800	500	1.27	1300	306	0.74	実施例7
	850	500	1.29	1344	326	0.77	実施例8
	900	500	1.27	1388	315	0.73	実施例9

40

【 0 0 9 5 】

(実験例 3)

HD 処理工程、DR 処理工程の温度を 820、840、880 に変えた以外は実験例 2 と同様にして多孔質磁石を作製した。作製した多孔質磁石の寸法と重量から密度を計算すると、それぞれ 820 の試料が 5.26 g/cm^3 、840 の試料が 5.48 g/cm^3 、880 の試料が 5.92 g/cm^3 であった。

【 0 0 9 6 】

さらに多孔質磁石を超合金製の金型中で 800 に加熱し、50 MPa の圧力で 20 分間の熱間圧縮処理（ホットプレス）を行うことにより、いずれの試料からも 7.51 g/cm^3 の高密度磁石を得た。作製した高密度磁石に対して 3.2 MA/m のパルス磁界

50

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6（比較例17～19）に示す。

【0097】

さらに高密度磁石に対して 10^{-2} Pa以下の真空中にて900 で60minの熱処理を行い、真空中で室温まで冷却した。得られた試料に対し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6（実施例10～12）に示す。表6には、比較の為、比較例4および実施例6の結果もあわせて示す。表6に示すようにHD処理工程、DR処理工程の温度がいずれの場合でも粒界相均質化熱処理によって保磁力が大きく向上することが分かる。

【0098】

【表6】

R-T-B系合金	HDDR処理温度(°C)	熱処理温度(°C)	B_r (T)	H_{cJ} (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m ³)	H_k/H_{cJ}	
B1	820	-	1.23	1083	269	0.73	比較例17
		900	1.23	1228	278	0.70	実施例10
	840	-	1.25	1134	285	0.74	比較例18
		900	1.25	1289	292	0.72	実施例11
	860	-	1.27	1222	309	0.78	比較例4
		900	1.27	1365	316	0.76	実施例6
	880	-	1.28	1166	311	0.81	比較例19
		900	1.28	1301	317	0.78	実施例12

【0099】

（実験例4）

表1に示すB2～B6の組成を有するR-T-B系合金をストリップキャスト法で作製した。得られた合金を水素吸蔵崩壊法によって粒径425 μm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、50%体積中心粒径4.2 μmのR-T-B系合金粉末を得た。

【0100】

また、Nd₇₀Al₃₀の組成（原子%）の合金をメルトスピニング法で作製した。具体的には、合金を溶解し、オリフィス径0.8 mmの石英ノズル中からロール周速度20 m/sで回転する銅ロールに噴射し、リボン状の合金を得た。これらの合金を水素ガス流気中で400 まで昇温し水素を吸蔵させた後、機械粉碎により粉碎し、目開き53 μmのメッシュを用いて分級し、大きさが53 μm以下のNd-Al合金粉末を得た。なお、得られた拡散材粉末の粒径は明らかに1 μm以上であることを、電子顕微鏡観察によって確認した。得られたR-T-B系合金粉末およびNd-Al合金粉末を、メノウ乳鉢を用いR-T-B系合金粉末：Nd-Al合金粉末 = 14：1（重量比）の混合比で混合し、混合粉末を得た。

【0101】

次に、上記混合粉末をプレス装置の金型に充填し、1.2 MA/mの磁界中において、磁界と直角方向に32 MPaの圧力を印加して圧粉体を作製した。圧粉体の密度は、寸法と重量に基づいて計算すると、4.3 g/cm³であった。

【0102】

次に、圧粉体に対して実験例2と同じ方法でHDDR処理を行い、多孔質磁石を得た。作製した多孔質磁石の寸法と重量から密度を計算すると、5.84 g/cm³であった。

【0103】

さらに多孔質磁石を超合金製の金型中で800 に加熱し、50 MPaの圧力で20分間の熱間圧縮処理（ホットプレス）を行うことにより、密度7.52 g/cm³（B2）、7.51 g/cm³（B3）、密度7.46 g/cm³（B4）、7.48 g/cm

10

20

30

40

50

³ (B5)、密度 7.49 g/cm^3 (B6) の高密度磁石を得た。作製した高密度磁石に対して 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7（比較例20、比較例33、比較例46～48）に示す。

【0104】

さらに高密度磁石に対して 10^{-2} Pa 以下の真空中で $450 \sim 950$ で 60 min の熱処理を行い、真空中で室温まで冷却した。得られた試料に対し 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。また、B2の合金を用いた試料の粒界相均質化熱処理温度と保磁力(H_{cJ})の関係を図4に示す。表7、図4に示すようにR'-M系合金を混合した場合にも実験例2の場合と同様に、保磁力(H_{cJ})は $450 \sim 550$ の間で極大値をとって、熱処理前に比べ若干向上し、その後 700 付近で極小値をとった後、 800 から再び向上し、 900 付近で最大値をとることが分かる。

【0105】

【表7】

R-T-B系合金	R'-M系合金	R-T-B系合金: R'-M系合金 (重量比)	熱処理 温度 (°C)	B _r	H _{cJ}	(BH) _{max}	H _k /H _{cJ}	
B2	Nd ₇₀ Al ₃₀	14:1	-	1.17	1310	261	0.80	比較例20
			450	1.16	1200	246	0.69	比較例21
			475	1.17	1281	253	0.72	比較例22
			500	1.18	1336	259	0.72	比較例23
			525	1.16	1312	245	0.65	比較例24
			550	1.15	1256	242	0.65	比較例25
			600	1.16	1201	245	0.71	比較例26
			650	1.19	1180	260	0.74	比較例27
			700	1.16	1183	248	0.71	比較例28
			750	1.17	1233	252	0.69	比較例29
			775	1.17	1272	252	0.69	比較例30
			800	1.18	1351	263	0.72	実施例13
			850	1.17	1415	251	0.63	実施例14
			900	1.18	1419	255	0.63	実施例15
			925	1.10	1327	213	0.35	比較例31
950	0.97	98	36	0.32	比較例32			
B3	Nd ₇₀ Al ₃₀	14:1	-	1.21	1301	274	0.72	比較例33
			450	1.19	1307	264	0.73	比較例34
			475	1.21	1362	274	0.71	比較例35
			500	1.24	1364	288	0.73	比較例36
			525	1.22	1366	277	0.70	比較例37
			550	1.22	1338	275	0.71	比較例38
			600	1.22	1305	281	0.74	比較例39
			650	1.21	1206	273	0.75	比較例40
			700	1.21	1228	273	0.74	比較例41
			750	1.24	1265	287	0.76	比較例42
			775	1.22	1288	279	0.75	比較例43
			800	1.24	1315	293	0.78	実施例16
			825	1.22	1325	276	0.70	実施例17
			850	1.23	1338	281	0.72	実施例18
			875	1.22	1358	278	0.71	実施例19
900	1.20	1413	273	0.68	実施例20			
925	1.20	1377	268	0.59	比較例44			
950	1.03	190	84	0.44	比較例45			
B4	Nd ₇₀ Al ₃₀	14:1	-	1.19	1101	266	0.69	比較例46
			900	1.22	1235	279	0.72	実施例21
B5	Nd ₇₀ Al ₃₀	14:1	-	1.22	1154	280	0.80	比較例47
			900	1.23	1210	285	0.74	実施例22
B6	Nd ₇₀ Al ₃₀	14:1	-	1.19	1239	266	0.77	比較例48
			900	1.20	1273	272	0.73	実施例23

【0106】

また、熱間圧縮成形後、熱処理をおこなっていない比較例33、500、650で熱処理をおこなった比較例36、比較例40、および900で熱処理をおこなった実施例20をクロスセクションポリッシャ（装置名：SM-09010、日本電子製）にて切削加工し、加工断面の反射電子像をFE-SEM（装置名：JSM-7001F、日本電子製）を用いて倍率5000倍で撮影した。反射電子像を図5～図8に示す。反射電子像において主相であるNd₂Fe₁₄B相のコントラストは暗く、粒界相であるNd-rich相は明るく表示される。観察領域24μm×18μmの画像からNd-rich相3重点を画像編集ソフト（製品名：Photoshop Elements 9、Adobe Systems製）で2値化処理により抽出し、画像解析ソフト（製品名：WinRO

10

20

30

40

50

OF、三谷商事製)でNd-rich相3重点の数密度および総面積を測定した。結果を表8に示す。なお、 $0.0006\mu\text{m}^2$ 未満は除外した。高い保磁力の得られた900熱処理試料(実施例20)は円相当直径 $1.0\mu\text{m}$ 以下の面積をもつNd-rich相3重点の数密度が大きい結果が得られた。900の熱処理によってNd-rich相が分散されて主相の周りにより均一に配置され、これによって高保磁力を発現する組織が得られたことが分かる。

【0107】

【表8】

R-T-B系合金	R'-M系合金	R-T-B系合金: R'-M系合金 (重量比)	熱処理 温度 (°C)	H_{cJ}	H_k/H_{cJ}	円相当径 $1.0\mu\text{m}$ 以下 のNd-rich相の数密度 (個/ μm^2)	
B3	$\text{Nd}_{70}\text{Al}_{30}$	14:1	-	1301	0.72	1.96	比較例33
			500	1364	0.73	2.09	比較例36
			650	1206	0.75	1.49	比較例40
			900	1413	0.68	2.28	実施例20

10

【0108】

さらに表7の実施例13~23(17、19を除く)の高密度磁石に対し、 10^{-2}Pa 以下の真空中で475~650で60minの追加熱処理を行い、真空中で室温まで冷却した。得られた試料に対し 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9に示す。表9に示すように800~900の熱処理後に475~650で熱処理することによってさらに保磁力が向上することが分かる。

20

【0109】

【表 9】

R-T-B系合金	R'-M系合金	R-T-B系合金: R'-M系合金 (重量比)	熱処理 温度 (°C)	追加熱処理 温度 (°C)	B _r	H _{cJ}	(BH) _{max}	H _k /H _{cJ}	
B2	Nd ₇₀ Al ₃₀	14:1	800	-	1.18	1351	263	0.72	実施例13
				500	1.18	1410	269	0.71	実施例24
			850	-	1.17	1415	251	0.63	実施例14
				500	1.18	1426	267	0.73	実施例25
				525	1.19	1494	267	0.65	実施例26
				550	1.20	1437	268	0.66	実施例27
				600	1.19	1416	265	0.64	実施例28
				650	1.19	1421	265	0.65	実施例29
			900	-	1.18	1419	255	0.63	実施例15
				500	1.19	1435	265	0.62	実施例30
			950	-	0.97	98	36	0.32	比較例32
				500	0.99	270	98	0.36	比較例49
B3	Nd ₇₀ Al ₃₀	14:1	800	-	1.24	1315	293	0.78	実施例16
				500	1.23	1454	290	0.73	実施例31
			850	-	1.23	1338	281	0.72	実施例18
				475	1.24	1383	294	0.73	実施例32
				500	1.24	1453	300	0.75	実施例33
				525	1.23	1431	286	0.67	実施例34
				550	1.23	1430	286	0.70	実施例35
				600	1.24	1408	288	0.70	実施例36
				650	1.23	1367	287	0.73	実施例37
			900	-	1.20	1413	273	0.68	実施例20
				500	1.24	1456	300	0.73	実施例38
			950	-	1.03	190	84	0.44	比較例45
				500	1.01	319	114	0.40	比較例50
			B4	Nd ₇₀ Al ₃₀	14:1	900	-	1.22	1235
			500	1.22	1255		277	0.71	実施例39
B5	Nd ₇₀ Al ₃₀	14:1	900	-	1.23	1210	285	0.74	実施例22
				500	1.23	1222	283	0.72	実施例40
B6	Nd ₇₀ Al ₃₀	14:1	900	-	1.20	1273	272	0.73	実施例23
				500	1.20	1307	271	0.71	実施例41

【0110】

(実験例5)

まず、表1のB1の組成を有するR-T-B系合金をストリップキャスト法で作製した。得られた合金を水素吸蔵崩壊法によって粒径425 μm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、50%体積中心粒径4.2 μmのR-T-B系合金粉末を得た。

【0111】

次に、R-T-B系合金粉末をプレス装置の金型に充填し、1.2 MA/mの磁界中において、磁界と直角方向に32 MPaの圧力を印加して圧粉体を作製した。圧粉体の密度は、寸法と重量に基づいて計算すると、4.2 g/cm³であった。

【0112】

次に圧粉体を0.5 kPaに減圧したアルゴン流気中で1040 まで昇温し、240分保持した。その後、850 まで15分で冷却した後、100 kPaのアルゴン流気中で室温まで冷却し、焼結磁石を得た。

【0113】

得られた焼結磁石の寸法と重量から密度を計算すると、7.53 g/cm³であった。この焼結磁石に対して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10に示

10

20

30

40

50

す。

【 0 1 1 4 】

さらにこの焼結磁石に対して10Pa以下の真空中で450～950で60minの熱処理を行い、真空中で室温まで冷却した。得られた試料に対し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10に示す。表10に示すように焼結磁石では本発明の高密度磁石と異なり800～900の温度域での熱処理による保磁力向上効果が得られないことが分かる。

【 0 1 1 5 】

【表10】

10

R-T-B系合金	焼結温度(°C)	熱処理温度(°C)	B _r (T)	H _{cJ} (kA/m)	(BH) _{max} (kJ/m ³)	H _k /H _{cJ}	
B1	1040	-	1.36	942	357	0.98	比較例51
		450	1.36	917	357	0.98	比較例52
		480	1.36	864	357	0.98	比較例53
		500	1.36	890	358	0.98	比較例54
		520	1.36	1215	358	0.98	比較例55
		540	1.36	1205	358	0.98	比較例56
		650	1.36	931	356	0.97	比較例57
		700	1.36	886	353	0.97	比較例58
		850	1.36	854	354	0.98	比較例59
		900	1.36	856	349	0.97	比較例60
		950	1.36	843	351	0.97	比較例61

20

【産業上の利用可能性】

【 0 1 1 6 】

本発明によれば、従来のHDDR磁粉やその磁粉を熱間圧縮成形によってバルク化した磁石と比べて良好な角型性を示し、かつ従来の多孔質磁石や多孔質磁石を熱間圧縮成形して得られる高密度磁石に比べて高い保磁力を有するR-T-B系永久磁石を製造することが可能となる。

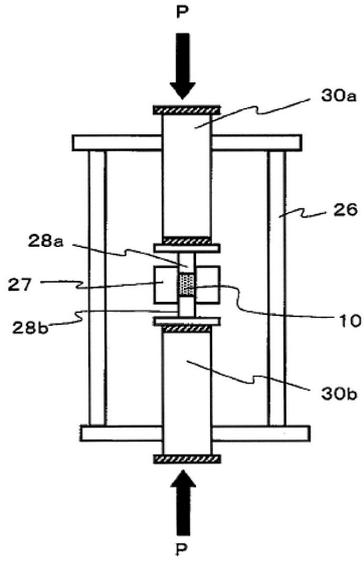
【符号の説明】

30

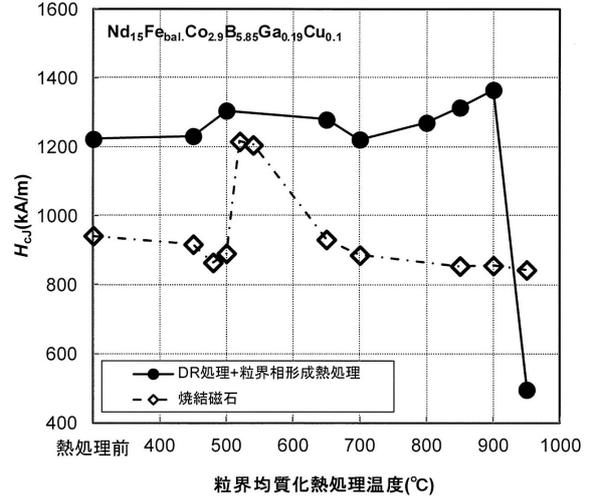
【 0 1 1 7 】

- 10 多孔質磁石
- 27 金型（ダイ）
- 28a 上パンチ
- 28b 下パンチ
- 30a 駆動部
- 30b 駆動部
- 26 チャンバ

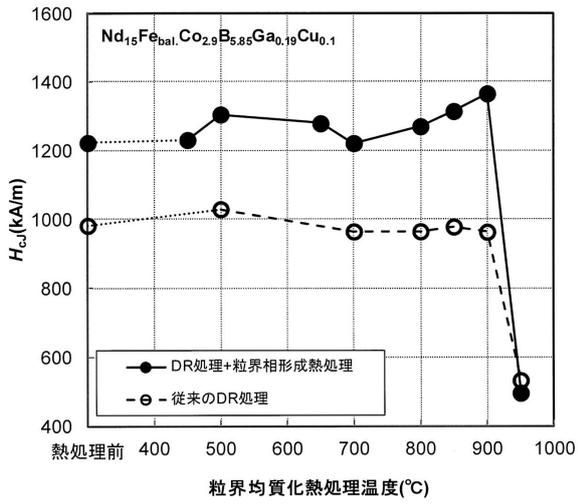
【 図 1 】



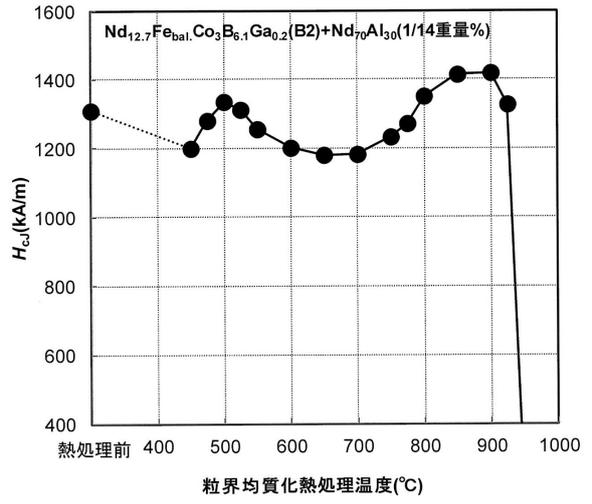
【 図 2 】



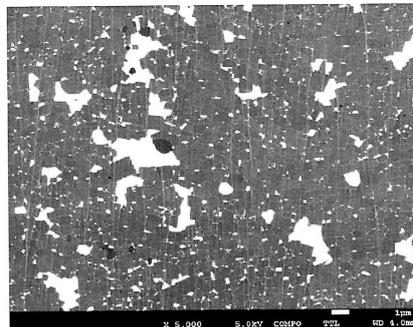
【 図 3 】



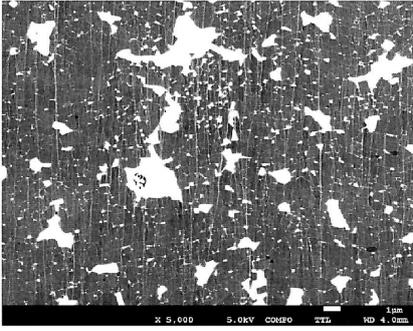
【 図 4 】



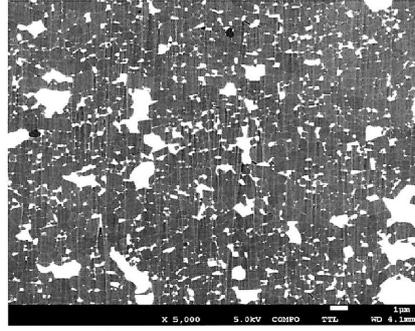
【 図 5 】



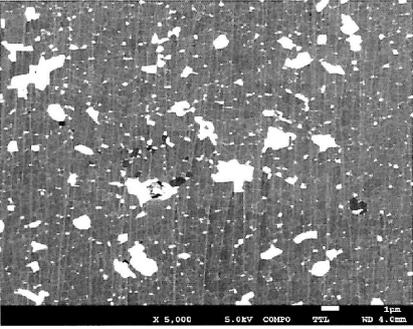
【 6 】



【 8 】



【 7 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2012-216804(JP,A)
特開2012-216807(JP,A)
特開2012-195392(JP,A)
特開2012-099852(JP,A)
特開2000-021614(JP,A)
特開2003-243211(JP,A)
特開2008-127648(JP,A)
国際公開第2007/135981(WO,A1)
特開2010-251740(JP,A)
特開2011-049440(JP,A)
特開平04-247604(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01F 41/02
H01F 1/057
B22F 1/00
B22F 3/00
C21D 6/00
C22C 33/02
C22C 38/00