

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-523142
(P2014-523142A)

(43) 公表日 平成26年9月8日(2014.9.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 F 1/057 (2006.01)	HO 1 F 1/04 H	4 K O 1 8
HO 1 F 41/02 (2006.01)	HO 1 F 41/02 G	5 E O 4 0
B 2 2 F 1/00 (2006.01)	B 2 2 F 1/00 B	5 E O 6 2
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00 3 O 3 D	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2014-520578 (P2014-520578)
 (86) (22) 出願日 平成24年6月20日 (2012. 6. 20)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年3月19日 (2014. 3. 19)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2012/061774
 (87) 国際公開番号 W02013/010741
 (87) 国際公開日 平成25年1月24日 (2013. 1. 24)
 (31) 優先権主張番号 102011108173.2
 (32) 優先日 平成23年7月20日 (2011. 7. 20)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 390023711
 ローベルト ボツシュ ゲゼルシャフト
 ミット ベシユレンクテル ハフツング
 ROBERT BOSCH GMBH
 ドイツ連邦共和国 シュツツトガルト (番地なし)
 Stuttgart, Germany
 (71) 出願人 000116655
 愛知製鋼株式会社
 愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アイゼル・フェリックス＝ライ
 ンハルト
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

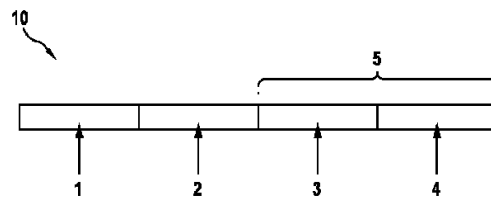
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁性材料およびその製造法

(57) 【要約】

磁性材料を製造する方法であって、当該磁性材料が希土類金属 (SE) および少なくとも1つの遷移金属を含む出発材料からなる前記方法が記載され、当該方法が次の工程： - 前記出発材料を水素化する工程、 - 前記出発材料を不均化する工程、 - 脱水素工程および - 再結合工程を含み、その際に少なくとも1つの工程中に、組織化された磁性材料が得られかつ前記磁性材料において組織の形成が促進される程度に磁場を印加する。

Fig. 2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

磁性材料を出発材料から製造する方法であって、前記出発材料が、少なくとも 1 つの希土類金属 (S E) および少なくとも 1 つの遷移金属を含む前記方法において、次の工程：

- 前記出発材料を水素化する工程、
- 前記出発材料を不均化しかつ不均化された相を形成させる工程、
- 脱水素工程、および
- 再結合工程

を含み、

その際に少なくとも 1 つの工程中に、組織化された磁性材料が得られかつ前記磁性材料において組織の形成が促進される程度に磁場を印加する、前記方法。

10

【請求項 2】

前記磁場を脱水素工程中および再結合工程中に印加することを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記磁場を一方で不均化と他方で脱水素 / 再結合との間の平衡状態中に印加することを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

印加された磁場の磁場強度は、0 超 ~ 100 テスラ、特に 0 超 ~ 10 テスラであることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 5】

前記平衡状態は、水素分圧を低下させることによって達成されることを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記温度を、脱水素 / 再結合の開始の際に、まず先に一定に維持することを特徴とする、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

水素化工程中の温度は、約 200 ~ 350 °C、特に約 300 °C であり、および / または不均化工程中の温度は、500 ~ 1000 °C、特に 750 ~ 850 °C であり、および / または脱水素工程中の温度は、500 ~ 1000 °C、特に 750 ~ 850 °C であり、および / または再結合工程中の温度は、500 ~ 1000 °C、特に 750 ~ 850 °C であることを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 8】

水素化工程中の水素分圧は、20 kPa ~ 100 kPa 以上、特に 20 kPa ~ 40 kPa、殊に 30 kPa であり、および / または不均化工程中の水素分圧は、20 kPa ~ 40 kPa、特に 30 kPa であり、および / または脱水素工程中の水素分圧は、0.5 kPa ~ 1.5 kPa、特に 1 kPa であり、および / または再結合工程中の水素分圧は、0 kPa ~ 1 kPa、特に 0 kPa であることを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記出発材料の微結晶サイズは、水素化工程中および / または水素化工程前に、および / または不均化工程中および / または不均化工程前に、殊にボールミル粉碎によって減少されることを特徴とする、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 10】

前記粉碎に施された水素圧力は、少なくとも 0.1 MPa、特に少なくとも 1 MPa、さらに特に少なくとも 10 MPa であり、それによって出発材料および / または水素化工程中および / または不均化工程中に生じる材料は、50 nm 未満、特に 5 ~ 20 nm の微結晶サイズを得ることを特徴とする、請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

不均化後に軟質磁性材料、殊に Fe および / または Co および / または Fe と Co とか

50

らなる合金を添加することを特徴とする、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

軟質磁性材料の量は、出発材料に対して、0 質量%超～50 質量%、特に 10 質量%～30 質量%であることを特徴とする、請求項 11 記載の方法。

【請求項 13】

前記磁性材料を、脱水素/再結合中または脱水素/再結合後に熱圧縮および/または熱変形することを特徴とする、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

前記熱変形中および/または熱圧縮中の温度は、400～1200、特に 600～900 であり、および前記熱変形中および/または熱圧縮中の圧力は、少なくとも 100 MPa、特に少なくとも 150 MPa であることを特徴とする、請求項 13 記載の方法。

10

【請求項 15】

- 希土類金属 (SE) は、Nd、Sm、La、Dy、Tb、Gd からなる群、特に有利に Nd、Sm、La からなる群から選択されており、
および/または

- 遷移金属は、Fe および Co からなる群から選択されていることを特徴とする、請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

前記磁性材料は、少なくとも 1 つのさらなる元素、殊に B および/または Ga および/または Nb および/または Si および/または Al を含有することを特徴とする、請求項 1 から 15 までのいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 17】

前記出発材料は、化学量論的に過剰であるかまたは化学量論的であることを特徴とする、請求項 1 から 16 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 18】

請求項 1 から 17 までのいずれか 1 項に記載の方法により製造された永久磁石であって、殊に、当該永久磁石を形成する磁性材料が $Nd_2Fe_{14}B$ である、前記永久磁石。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

技術水準

本発明は、磁性材料、ならびにその製造法に関する。

【0002】

磁性材料、ならびにその製造法は、技術水準から公知である。例えば、微結晶、いわゆるナノ結晶磁性粉末は、ボールミル粉碎または急速凝固および引き続き熱圧縮または熱変形によって得られるか、そうでなければ「交換結合または残留磁気の増強」によって得られる。これについての欠点は、出発合金の費用のかかる加工法、ならびに得られた磁性材料のしばしば僅かなエネルギー密度および残留磁気である。さらに、ドイツ連邦共和国特許出願公開第 19752366 号明細書 A1 には、HDDR プロセス (Hydrierung - Disproportionierung - Desorption - Rekombination: 水素化 - 不均化 - 脱水素 - 再結合) を用いる硬質磁性サマリウムコバルトベース材料の製造法が記載されており、その際に前記不均化は、0.5 MPa 超の水素圧力および 500～900 の温度で実施される。これについての欠点は、こうして得られた磁性材料が、等方性のために、脱水素および再結合の後に、比較的僅かな残留磁気および 300 nm 以上の微結晶サイズを有することである。

40

【0003】

発明の開示

請求項 1 の特徴を有する本発明による方法は、簡易化された実施可能性によって優れている。これに関して、十分に小さい微結晶サイズを有する、少なくとも 1 つの軟質磁性相

50

は、一様に効率的に硬質磁性相に結合され、その際に同時に硬質磁性相は、組織化される。その際に、組織化または組織形成とは、結晶優先配向を有する硬質磁性相が形成されることであると解釈される。本発明による磁性材料の形成は、連続的プロセスにおいて行なわれ、その際に前記磁性材料の脱水素および再結合は、順次に進行するか、そうでなければ同時に進行する。以下、「脱水素/再結合」の略記は、2つの上記オプション、すなわち脱水素および再結合の順次の進行、ならびに脱水素および再結合の同時の進行を表わす。すなわち、とりわけ約1.3~1.5テスラの高い残留磁気を有する磁性材料が得られる。さらに、前記材料の常磁性相分、すなわち希土類金属リッチ粒界相の体積は、最小化されているか、または理想的には取り除かれており、このことは、前記材料の磁気特性を効率的な交換結合によって強化しかつ前記材料の耐食性を改善する残留磁気を増強させる。その際に、本発明による材料の微結晶は、高度な組織化によって優れており、すなわち前記微結晶は、1つの結晶優先配向を有する。意外なことに、前記方法の少なくとも1つの工程に磁場を印加することによって、核形成、結晶成長および殊に磁性材料の組織化にプラスに影響が及ぼされることが見い出された。このことは、本発明による材料の残留磁気を増強させる。さらに、磁場強度を適度に選択することによって、残留磁気は、意図的に調節されうる。本発明による磁性材料の最終的な微結晶サイズは、請求項1に記載の方法によって、当該の最終的な微結晶サイズがHDDR法により製造された、従来の磁性材料の場合よりも少なくとも1つのサイズ単位だけ小さい程度に制御されうる。とりわけ、300nm未満、特に有利に100nm未満またはさらに50nm未満の前記磁性材料の極めて小さい微結晶サイズのために、本発明による材料の交換結合は、特に高度であり、このことは、前記材料の磁気特性にプラスの作用を及ぼす。

【0004】

従属請求項は、本発明の好ましいさらなる形成を示す。

【0005】

とりわけ、磁場は、脱水素工程中および再結合工程中に印加される。本発明による方法によって、前記磁性材料の製造は、とりわけ、一方での不均化と他方での脱水素（順次に進行する脱水素および再結合に対して）または脱水素および再結合（同時に進行する脱水素および再結合に対して）との間で、磁場の意図的な印加によって1つの方向または別の方向へ移動されうる平衡が優勢である程度に制御される。

【0006】

殊に、磁場を不均化と脱水素/再結合との間の平衡状態で印加する際に、微結晶サイズおよび殊に磁性材料の組織化の初期設定または改善は、磁場によって特に強く影響を及ぼされ、その結果、当該の初期設定または改善は、既に核形成の際および核成長中に開始され、ひいては磁性材料の組織化が意図的に制御されうる。このことは、前記磁性材料の残留磁気を増強させる。

【0007】

さらに特に、印加された磁場の磁場強度は、0超~約100テスラ、とりわけ0超~10テスラである。前記磁場強度は、高度な組織化を前記磁性材料において引き起こしかつ望ましいサイズで、とりわけ数100nmまたはさらに100nm未満の微結晶サイズを推進するのに十分である。前記磁場強度は、上向きに制限されていない。10テスラまでの好ましい範囲内で、核形成および微結晶の成長速度、および殊に前記材料の組織化は、可能な限り僅かな製造費で最適に制御可能である。当業者であれば、最適な磁場強度を容易に簡単な比較試験によって見出しうる。

【0008】

不均化と脱水素/再結合との間の平衡状態は、とりわけ水素分圧を低下させることによって達成される。このことは、水素分圧の減少によって、前記平衡が再結合された磁性生成物の側にずらされ、これに反して、水素分圧の上昇は、磁性材料の不均化された状態を推進することを意味する。前記の2つの状態の相互作用によって、前記磁性材料の組織化は、特に良好に促進され、このことは、形成する磁性材料の高い残留磁気において現れる。

。

【0009】

さらに、とりわけ、前記温度は、脱水素/再結合の開始時に、反応速度が遅いことを可能にするために、差当り一定に維持される。このことには、こうして前記磁性材料の不均化と脱水素/再結合との間の平衡状態が簡単に意図的に調節可能であり、それによって他方で前記磁性材料の組織化が促進されるという利点がある。

【0010】

さらに、水素化工程中の温度が約20 ~ 350、特に約300であり、および/または不均化工程中の温度が500 ~ 1000、特に750 ~ 850であり、および/または脱水素工程中の温度が500 ~ 1000、特に750 ~ 850であり、および/または再結合工程中の温度が500 ~ 1000、特に750 ~ 850であることは、好ましい。前記反応工程中の少なくとも500、とりわけ750 ~ 最大1000の高い温度は、前記磁性材料の優れた組織化を保証し、その際に前記反応速度は、750 ~ 850の温度範囲内で当該速度およびプロセス費用に関連して最適な反応経過を促進させる。殊に、前記の高い温度は、脱水素の際に磁性最終生成物へのほぼ完全な再結合を生じる。当業者であれば、それぞれの磁性材料に対して最適な温度を容易に簡単な比較試験によって見出しうる。

10

【0011】

さらに、水素化工程中の水素分圧が20 kPa ~ 100 kPa以上、特に20 kPa ~ 40 kPa、殊に30 kPaであり、および/または不均化工程中の水素分圧が20 kPa ~ 40 kPa、特に30 kPaであり、および/または脱水素工程中の水素分圧が0.5 kPa ~ 1.5 kPa、特に1 kPaであり、および/または再結合工程中の水素分圧が0 kPa ~ 1 kPa、特に0 kPaであることは、好ましい。水素化工程中の100 kPa以上の高い圧力は、殊に高合金化された出発材料に対して好ましく、他方で低合金化された出発材料に対しては、既に20 ~ 約40 kPaの圧力で十分である。不均化工程中の圧力ならびに再結合工程中の圧力は、使用される軟質磁性材料に依存して変動しうる。すなわち、前記圧力は、コバルトを軟質磁性材料として使用する場合、または高コバルト合金化された鉄コバルト合金を使用する場合も、任意にとりわけ純粋な鉄を使用する場合よりも高い。この方法の実施は、前記磁性材料の組織化を促進させる。さらに、前記圧力は、前記反応の実施を簡易化し、したがって好ましい。当業者であれば、それぞれの磁性材料に最適な圧力を容易に簡単な比較試験によって見出しうる。

20

30

【0012】

不均化工程中に、前記出発材料による吸収に対して十分な水素量を保証するために、低合金化された出発材料の場合の水素分圧が20 kPa ~ 40 kPaであることは、好ましい。その際に、30 kPaの水素分圧は、プロセス技術ならびに経済的視点から特に好ましい。

【0013】

脱水素工程中の水素分圧は、とりわけ、水素の脱着を促進させるために、0.5 ~ 1.5 kPaであり、このことは、特に容易かつ完全に1 kPaの水素分圧の際に行なわれる。

【0014】

前記出発材料の微結晶サイズが水素化工程中および任意に既に水素化工程前に、および/または不均化工程中および任意に既に不均化工程前に、殊にボールミル粉砕によって、殊に反応性ボールミル粉砕によって減少されることは、特に好ましい。前記ボールミル粉砕を既に水素化工程において実施する場合には、このことは、とりわけ反応性ボールミル粉砕によって行なわれる。前記ボールミル粉砕または反応性ボールミル粉砕は、可能な限り小さい微結晶の形成を促進させ、このことは、微結晶サイズおよび本発明による磁性材料の組織化にプラスの作用を及ぼす。前記ボールミル粉砕のさらなる利点は、前記出発材料の粒度がそのときにより大きくともよいことである。それというのも、前記出発材料は、ボールミル粉砕の工程によって十分に微粉砕されるからである。前記ボールミル粉砕によって、前記出発材料の微結晶サイズおよび/または水素化工程中および/または不均化

40

50

工程中に生じる材料の微結晶サイズは、とりわけ50nm未満、さらに特に5~20nmに減少される。前記ボールミル粉碎を既に水素化工程前に実施する場合には、このことは、約20の温度の場合にも行なうことができ、このことは、前記プロセス費用を明らかに低減させる。

【0015】

それとは別に、前記ボールミル粉碎は、水素雰囲気下で行なうこともでき、このことは、短縮された粉碎時間を生じ、ひいては減少されたプロセス費用も生じる。さらに、そのときに前記水素化は、磁性材料のいまや小さな微結晶サイズのために、既に最短の時間内で行なわれ、その際に前記出発材料のほぼ完全な反応が達成される。前記ボールミル粉碎のさらなる利点は、それによって、再結合工程中に施さなければならない温度が減少されること、すなわち約200だけ減少されることであり、このことは、約640~750のボールミル粉碎された磁性材料の再結合工程中に好ましい温度範囲をもたらす。これに反して、かかる低い温度範囲は、従来のHDDRプロセスにおいて、前記磁性材料の部分的な再結合だけを生じる。さらに、前記再結合工程中の比較的低い温度によって、前記磁性材料の特に小さい微結晶サイズが推進される。その際に、前記ボールミル粉碎は、従来の装置を用いて実施されうる。

10

【0016】

とりわけ、前記微粉碎に施されたH₂圧力は、少なくとも0.1MPa、特に少なくとも1MPa、さらに特に少なくとも10MPaであり、それによって出発材料および/または水素化工程中および/または不均化工程中に生じる材料は、50nm未満、特に5~20nmの微結晶サイズを得る。記載されたH₂圧力は、迅速で十分に良好で均一な微粉碎、ひいては不均化を保証する。当業者であれば、使用すべきH₂圧力の高さを容易に相応する予備試験によって見出しうる。

20

【0017】

さらに、不均化工程後に軟質磁性材料を添加することは、好ましい。前記出発材料の不均化後に軟質磁性材料を添加することによって、核形成、結晶成長および殊に前記磁性材料の組織化ならびに前記磁性材料の交換結合は、プラスの影響を及ぼされうる。このことは、他方で本発明による材料の残留磁気を増強させる。

【0018】

前記軟質磁性材料の添加時期は、不均化後である。このことは、前記材料が不均化直後に添加されうるか、そうでなければ後の方法の段階で添加されうることを意味する。前記の添加時期は、例えば前記磁性材料の出発粒度に依存して制御されうる。すなわち、この特定の場合に前記磁性材料の出発粒度が5μm未満である限り、前記軟質磁性材料は例えば前記再結合後に添加されてもよいことが見い出された。

30

【0019】

前記軟質磁性材料は、従来法、例えば物理的混合または化学的添加によって、すなわち例えば、蒸着またはいわゆる共粉碎によって、振動ミルにおいて僅かな強度で付加される。前記軟質磁性材料は、とりわけ機械的に、不均化された材料と混合され、それによって効果的な交換結合が可能になる。このことは、軟質磁性相および硬質磁性相の均一なナノスケールでの分布ならびに前記磁性材料の小さな微結晶サイズを推進させ、このことは、他方で前記磁性材料の交換結合を促進させ、その結果、本発明による磁性材料は、特に高い残留磁気によって優れている。前記磁性材料は、個別的には制限されていない。しかし、とりわけ、前記軟質磁性材料は、Feおよび/またはCoから形成されているかまたはこれら2つの元素の合金から形成されている。前記元素の鉄およびコバルトならびにこれらの混合物または前記元素の鉄およびコバルトからなる合金は、前記磁性材料の組織化を特に良好に促進させる。本発明による方法に対して特に良好に適している、前記元素の鉄とコバルトとの合金は、Fe₆₅Co₃₅である。

40

【0020】

好ましくは、軟質磁性材料の量は、それぞれ出発材料に対して、0超~50質量%、特に10~30質量%の範囲内、さらに有利に約20質量%である。前記範囲内で、前記軟

50

質磁性材料の量は、前記磁性材料の高い全磁化と結びついた良好な交換結合を可能にし、ひいては高度な組織化を有する均一な磁気構造を製造するために十分である。

【0021】

とりわけ、前記磁性材料は、脱水素工程中および/または再結合工程中に熱変形および/または熱圧縮される。据え込みであってもよい、熱圧縮および/または熱変形によって、同様に同一の磁性材料の組織化は、影響を及ぼされうる。

【0022】

このために、前記変形中の温度は、さらに好ましくは400~1200、特に600~900であり、および前記変形の際の圧力は、少なくとも100MPa、特に少なくとも150MPaである。これらの温度範囲および圧力範囲において、極めて良好な組織化が達成されうる。当業者であれば、最適な温度および最適な圧力を容易に簡単な比較試験によって見出しうる。

10

【0023】

とりわけ、希土類金属は、Nd、Sm、La、Dy、Tb、Gdからなる群、特に有利にNd、Sm、Laからなる群から選択されている。前記希土類金属は、当該希土類金属の物理的性質ならびに化学的性質のために、特に良好に本発明による方法で反応されうる。

【0024】

さらに、とりわけ、遷移金属は、FeおよびCoからなる群から選択されている。これら2つの遷移金属は、容易に入手可能であり、比較的有利であり、かつ極めて良好な磁気特性を示す。

20

【0025】

さらに好ましくは、前記磁性材料および特に前記出発材料は、少なくとも1つのさらなる元素、例えば殊にBおよび/またはGaおよび/またはNbおよび/またはSiおよび/またはAlを含有する。前記元素は、前記材料の磁気特性ならびに物理的性質および化学的性質、および当該材料の安定性、すなわち当該材料の化学的安定性または電気化学的安定性(例えば、耐食性)に影響を与える。その際に、ホウ素は、特に好ましい。それというのも、当該ホウ素は、前記磁性材料の構造形成、すなわち殊にタイプNd₂Fe₁₄Bの硬質磁性相の形成を促進させるからである。

【0026】

好ましい実施態様によれば、前記方法は、不均化工程後および/または前記微粉碎後に製造される中間生成物が化学量論的中間生成物である程度に実施される。このことは、中間生成物が単相で存在し、すなわち粒間の希土類金属リッチ相が存在しないことを意味する。それゆえに、一次水素化中間生成物は、SEH₂であり、その際にSEは、単数または複数の希土類金属を表わす。このことは、パラメーターの温度、水素分圧、反応時間および磁場強度を意図的に選択することによって調節されうる。それゆえに、Nd₂Fe₁₄B相の場合には、例えば化学量論的(名目的)な組成が考えられている：

30

Nd_{26.67}Fe_{72.33}B_{1.0}(質量%)

Nd_{11.77}Fe_{82.35}B_{5.88}(原子%)。

【0027】

しばしば、最初に化学量論的に過剰のNdH_{2+x}が形成され、当該NdH_{2+x}は、引き続き安定したNdH₂(前記相の化学量論的組成)に変換される。水素粉碎(水素雰囲気下でのボールミル粉碎)の場合には、例えばNd₂Fe₁₄Bは、3つの上記の不均化された相に変換され、その際にNdH_{2+x}も生じる。さらに、前記粉末を、例えば650に加熱した場合には、約200~300で前記の化学量論的に過剰の相は、安定したNdH₂相に変換され、および水素が遊離される。

40

【0028】

それとは別の好ましい実施態様によれば、前記方法は、前記不均化工程後および/または前記微粉碎後に製造される中間生成物が化学量論的に過剰の中間生成物である程度に実施される。これは、SEH₂の他に、SEH₃も、すなわち一般的にSEH_{2+x}も存在する

50

ことを意味する。このことは、パラメーターの温度、水素分圧および反応時間を意図的に選択することによって調節されうる。

【0029】

さらに、本発明によれば、少なくとも1つの希土類金属および少なくとも1つの遷移金属を含みかつ前記方法により製造された永久磁石が記載される。前記永久磁石は、特に高い飽和磁化および高い残留磁気および高度な組織化によって優れている。

【0030】

前記永久磁石の好ましい組成は、 $NdTM_{12}$ および Sm_2TM_{17} であり、その際にTMは、遷移金属を表わす。特に好ましい組成は、 Sm_2Fe_{17} 、 $SmCo_5$ およびその卓越した磁気特性のために殊に有利に $Nd_2Fe_{14}B$ である。

10

【0031】

とりわけ、本発明による永久磁石は、1.3~1.5テスラの残留磁気を有する。

【0032】

要約すれば、本発明は、磁性材料を出発材料から製造する方法に関し、その際に前記出発材料は、少なくとも1つの希土類金属(SE)および少なくとも1つの遷移金属を含み、前記方法は、従来のHDDR法から公知の工程：出発材料の水素化、出発材料の不均化、脱水素および再結合を含み、その際に少なくとも1つの工程中に、磁場は、組織化された磁性材料が得られるかまたは前記磁性材料において組織の形成が促進される程度に印加される。

20

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】従来のHDDR法の略示的概要を示す略図。

【図2】第1の本発明による実施例の略示的概要を示す略図。

【図3】第2の本発明による実施例の略示的概要を示す略図。

【図4】第3の本発明による実施例の略示的概要を示す略図。

【図5】第4の本発明による実施例の略示的概要を示す略図。

【図6】第5の本発明による実施例の略示的概要を示す略図。

【図7】第6の本発明による実施例の略示的概要略図。

【図8a】ボールミル粉砕により微粉砕された、化学量論的に過剰の磁性材料の微結晶サイズおよび保磁力($\mu_0 H_c$)が、再結合工程中の温度へ依存することを示すグラフ。

30

【図8b】ボールミル粉砕により微粉砕された、化学量論的磁性材料の微結晶サイズおよび保磁力($\mu_0 H_c$)が、再結合工程中の温度へ依存することを示すグラフ。

【図9a】従来のHDDR法により製造された、 $Nd_{28.78}Fe_{bal}B_{1.1}Ga_{0.35}Nb_{0.26}$ 材料を示す高分解能REM写真(LEO FEG 1530 Gemini)。

【図9b】HDDR法およびボールミル粉砕によるさらなる微粉砕により製造された、 $Nd_{28.78}Fe_{bal}B_{1.1}Ga_{0.35}Nb_{0.26}$ 材料を示す高分解能REM写真(LEO FEG 1530 Gemini)。

【0034】

次に、本発明は、図1~6に関連して詳細に記載される。

【0035】

発明の好ましい実施態様

次に、図1に関連して従来のHDDR法を説明する。

40

【0036】

図1から明らかなように、HDDR法10は、次の反応工程：水素化1、不均化2、脱水素3および再結合4を含む。水素化工程1において、例えば約50~100 μm の出発粒度を有する $Nd_2Fe_{14}B$ ブロック片に840に上昇する温度で水素を供給する。そのうえ、水素分圧を前記システム中で30kPaへ高め、その際に水素吸収下に前記出発材料を不均化し、それと同時に NdH_2 、Feおよび Fe_2B を形成させる。前記水素分圧を、複数の相、すなわち NdH_2 の他に、 NdH_{2+x} 、例えば NdH_3 も存在する平衡が生じるまで維持する。前記反応混合物の組成を常法により測定する(例えば、X線回折法)

50

。引き続き脱水素工程 3 または再結合工程 4 において、温度をさらに 840 に維持するが、しかし、水素分圧は、1 kPa へ低下させ、最終的に 0.1 kPa へ低下させる。これに関連して、Nd₂Fe₁₄B への個々の相の再結合は、水素の遊離下に行なわれる。その際に、生じる磁性材料の微結晶サイズは、典型的には、200 ~ 400 nm である。得られた材料の組織化は、低く、その際に典型的には、約 0.8 テスラの残留磁気が達成される。

【0037】

図 2 ~ 7 は、本発明の 6 つの実施例に関する概要を示す。全ての前記実施例において、既に上記された反応工程：水素化 1、不均化 2、脱水素 3 および再結合 4 は、この順序で実施されている。

【0038】

図 2 は、第 1 の実施例を示す。ここで、50 ~ 300 μm の出発粒度を有する Nd₂Fe₁₄B ブロック片を水素化し、かつ不均化する。出発合金材料は、化学量論的である。粒間の希土類金属リッチ相は、存在しない。前記反応混合物の組成を常法により測定する（例えば：X 線回折法）。前記システムの温度は、水素化工程 1 中に 200 であり、不均化工程 2 中および脱水素工程 3 中に 800 であり、その際に水素分圧は、脱水素工程 3 まで 30 kPa に維持され、および脱水素 3 中に 1 kPa へ低下されかつその後さらに 0 kPa へ低下される。脱水素工程 3 中および再結合工程 4 中に、8 テスラの磁場 5 が前記システムに印加され、それとは別に、不均化工程 2 と脱水素 3 / 再結合 4 との間の平衡状態において、加えて、8 テスラの磁場 5 が前記システムに印加される。磁性最終生成物の微結晶サイズは、典型的には、約 50 nm である。前記結晶は、X 線回折法により特性決定される。得られた磁性材料の組織化は、高度である。こうして得られた磁性材料の残留磁気は、典型的には、約 1.4 テスラである。

【0039】

図 3 は、第 2 の実施例を示す。ここで、100 ~ 150 μm の出発粒度を有する Nd₂Fe₁₄B ブロック片を水素化し、かつ不均化する。出発合金材料は、化学量論的である。粒間の希土類金属リッチ相は、存在しない。前記反応混合物の組成を常法により測定する（例えば：X 線回折法）。さらに、出発化合物をボールミル粉砕 6 により微粉砕し、その結果、生じる粒度は、2 ~ 10 μm である。その際に、ボールミル粉砕を水素化および不均化の工程中に少なくとも 0.1 MPa の H₂ 圧力で実施する。前記システムの温度は、水素化工程 1 中に 250 であり、不均化工程 2 中および脱水素工程 3 中に 800 であり、その際に水素分圧は、脱水素工程 3 まで 30 kPa に維持され、および脱水素 3 中に 1 kPa へ低下されかつその後さらに 0 kPa へ低下される。脱水素工程 3 中および再結合工程 4 中に、8.5 テスラの磁場 5 が前記システムに印加され、それとは別に、不均化工程 2 と脱水素 3 / 再結合 4 との間の平衡状態において、加えて、8.5 テスラの磁場 5 が前記システムに印加される。磁性最終生成物の微結晶サイズは、典型的には、約 30 nm である。前記結晶は、X 線回折法により特性決定される。得られた磁性材料の組織化は、高度である。残留磁気は、典型的には、約 1.4 テスラである。

【0040】

図 4 は、第 3 の実施例を示す。ここで、50 ~ 150 μm の出発粒度を有する Nd₂Fe₁₄B ブロック片を水素化し、かつ不均化する。出発合金材料は、化学量論的に過剰である。すなわち、さらなる希土類金属リッチ相が存在する。前記反応混合物の組成を常法により測定する（例えば：X 線回折法）。さらに、出発化合物を工程 1 および 2 においてボールミル粉砕 6 により微粉砕し、その結果、生じる粒度は、2 ~ 4 μm である。前記システムの温度は、水素化工程 1 中に 300 であり、不均化工程 2 中および脱水素工程 3 中に 800 であり、その際に水素分圧は、脱水素工程 3 まで 30 kPa に維持され、および脱水素 3 中に 1 kPa へ低下されかつその後さらに 0 kPa へ低下される。脱水素工程 3 中および再結合工程 4 中に、8.5 テスラの磁場 5 が前記システムに印加され、それとは別に、不均化工程 2 と脱水素 3 / 再結合 4 との間の平衡状態において、加えて、8.5 テスラの磁場 5 が前記システムに印加される。磁性最終生成物の微結晶サイズは、典型

10

20

30

40

50

的には、約40nmである。前記結晶は、X線回折法により特性決定される。得られた磁性材料の組織化は、高度である。残留磁気は、典型的には、約1.4テスラである。

【0041】

図5は、第4の実施例を示す。ここで、30~100 μ mの出発粒度を有するNd₂Fe₁₄Bブロック片を水素化し、かつ不均化する。出発合金材料は、化学量論的である。粒間の希土類金属リッチ相は、存在しない。前記反応混合物の組成を常法により測定する(例えば:X線回折法)。前記システムの温度は、水素化工程1中に300であり、不均化工程2中および脱水素工程3中に800であり、その際に水素分圧は、脱水素工程3まで30kPaに維持され、および脱水素3中に1kPaへ低下されかつその後さらに0kPaへ低下される。脱水素工程3中および再結合工程4中に、8テスラの磁場5が前記システムに印加され、それとは別に、不均化工程2と脱水素3/再結合4との間の平衡状態において、加えて、8テスラの磁場5が前記システムに印加される。不均化工程2後に、さらに出発化合物に対して、ナノスケール粒子の鉄7を0質量%超~50質量%、特に25質量%を添加する。前記鉄の粒度は、典型的には、5~50nmである。磁性最終生成物の微結晶サイズは、典型的には30nm未満である。前記結晶は、X線回折法により特性決定される。得られた磁性材料の組織化は、高度である。残留磁気は、典型的には約1.4テスラである。

10

【0042】

図6は、第5の実施例を示す。ここで、50~150 μ mの出発粒度を有するNd₂Fe₁₄Bブロック片を水素化し、かつ不均化する。出発合金材料は、化学量論的である。粒間の希土類金属リッチ相は、存在しない。前記反応混合物の組成を常法により測定する(例えば:X線回折法)。さらに、出発化合物を工程1および2においてボールミル粉碎6により微粉碎し、その結果、生じる粒度は、2~5 μ mである。前記システムの温度は、水素化工程1中に300であり、不均化工程2中および脱水素工程3中に800であり、その際に水素分圧は、脱水素工程3まで30kPaに維持され、および脱水素3中に1kPaへ低下されかつその後さらに0kPaへ低下される。脱水素工程3中および再結合工程4中に、8.0テスラの磁場5が前記システムに印加され、それとは別に、不均化工程2と脱水素3/再結合4との間の平衡状態において、加えて、8.0テスラの磁場5が前記システムに印加される。不均化工程2後に、さらに出発化合物に対して、ナノスケール粒子の鉄7を0質量%超~50質量%、特に30質量%添加する。前記鉄の粒度は、典型的には、5~50nmである。磁性最終生成物の微結晶サイズは、典型的には、30nm未満である。前記結晶は、X線回折法により特性決定される。得られた磁性材料の組織化は、高度である。残留磁気は、典型的には、約1.4テスラである。

20

30

【0043】

図7は、第6の実施例を示す。ここで、120~200 μ mの出発粒度を有するNd₂Fe₁₄Bブロック片を水素化し、かつ不均化する。出発合金材料は、化学量論的である。粒間の希土類金属リッチ相は、存在しない。前記反応混合物の組成を常法により測定する(例えば:X線回折法)。さらに、出発化合物を工程1および2においてボールミル粉碎6により微粉碎し、その結果、生じる粒度は、2~5 μ mである。前記システムの温度は、水素化工程1中に250であり、不均化工程2および脱水素工程3中に800であり、その際に水素分圧は、脱水素工程3まで30kPaに維持され、および脱水素3中に1kPaへ低下されかつその後さらに0kPaへ低下される。不均化工程2後に、さらに出発化合物に対して、ナノスケール粒子の鉄7を0質量%超~50質量%、特に25質量%添加する。前記鉄の粒度は、典型的には、5~50nmである。脱水素工程3中および再結合工程4中に、8.0テスラの磁場5が前記システムに印加され、それとは別に、不均化工程2と脱水素3/再結合4との間の平衡状態において、加えて、8.0テスラの磁場5が前記システムに印加され、および前記反応混合物を工程3および4において、850の温度および150MPaの圧力での熱変形8によって圧縮機を用いて熱変形する。磁性最終生成物の微結晶サイズは、典型的には、30nm未満である。前記結晶は、X線回折法により特性決定される。得られた磁性材料の組織化は、高度である。残留磁気は

40

50

、典型的には、約 1.4 テスラである。

【0044】

さらに、磁性材料を製造するために、比較試験を実施した。次の出発材料を使用した：

a) $Nd_{28.78}Fe_{ba1}B_{1.1}Ga_{0.35}Nb_{0.26}$ (化学量論的に過剰、Nd リッチ)

b) $Nd_{27.07}Fe_{ba1}B_{1.0}Ga_{0.32}Nb_{0.28}$ (ほぼ化学量論的、無視すべき Nd 過剰)

【0045】

出発材料を約 40 時間炉内で 1140 の温度でアルゴン雰囲気下に均質化し、すなわち熱処理によって当該材料における $Nd_2Fe_{14}B$ 相を調節した。次に、得られた材料を、約 250 μm の粒度を得るために、粗大に粉砕しかつ篩別した。粗大な粉末を引き続き機械的にボールミル粉砕により粉砕容器中で 5 ~ 10 MPa の水素分圧下で 5 時間、微粉砕した。その際、前記材料を水素化しかつ不均化した。次に、脱水素工程および再結合工程を 600 ~ 840 の温度範囲内で約 15 分間内に実施し、その際に脱水素工程 3 中および再結合工程 4 中に約 8 テスラの磁場 5 が印加され、それとは別に、不均化工程 2 と脱水素 3 / 再結合 4 との間の平衡状態において、約 8 テスラの磁場 5 が印加される。

【0046】

前記磁性材料の個々の相の組成、ならびに同一の磁性材料の微結晶サイズを X 線回折法 ("J. I. Langford, Proc. Int. Conf: Accuracy in powder diffraction II; Washington, DC: NIST Special Publication No. 846. US Government Printing Office, 110 (1992)") 中に記載された Rietveld refinement) により測定した。得られた磁性粉末材料の形態を高分解能 REM (LEO FEG 1530 Gemini) により測定した。得られた粉末を、磁気特性の測定のために、2 テスラの横磁場において円柱状の型に押圧し (直径: 3.73 mm; 高さ: 約 2.1 mm)、かつ市販のエポキシ樹脂によって固定した。磁気測定を振動試料型磁力計 (VSM) において 9 テスラまでの磁場内で室温で実施した。X 線密度は、7.5 g/cm³ であり、および反磁場係数 N は、1/3 であった。

【0047】

その際に、図 8 a は、化学量論的に過剰の磁性材料の微結晶サイズおよび保磁力 H_c ($\mu_0 H_c$) が、再結合工程中の温度へ依存することを示し、その際に脱水素工程 3 中および再結合工程 4 中に、約 8 テスラの磁場 5 が印加され、それとは別に、不均化工程 2 と脱水素 3 / 再結合 4 との間の平衡状態において、約 8 テスラの磁場 5 が印加された。図 8 a において陰影を付けた領域は、再結合が不完全である温度範囲を示す。それに関して、図 8 a は、650 未満の温度の際の再結合が不完全であり、他方で、840 以上の温度の際の再結合が約 115 nm の $Nd_2Fe_{14}B$ 生成物の明らかにより大きな微結晶サイズを生じることを具体的に示し、このことは、670 超の温度での Nd リッチ相の融解に帰因するものと思われる。このことは、増大された拡散、ひいては高められた微結晶成長を生じる。この場合、700 超への再結合工程中の温度上昇は、-Fe の微結晶サイズの目立った増大を生じない。-Fe の微結晶サイズは、可能な限りでも 30 nm だけであった。

【0048】

既述したように、化学量論的に過剰の材料に対して実施された同一の試験を、上記の化学量論的材料 (材料 b) に対しても実施した。微粉砕後に、化学量論的生成物は、同様に -Fe と NdH_2 とから成り立っていた (Fe_2B は、上記と同一の理由から検出されなかった)。 $Nd_2Fe_{14}B$ への再結合後に、副生成物として同様に -Fe (約 6 ~ 7 質量%) および NdO (0.6 ~ 0.8 質量%) を検出した。図 8 b は、前記磁性材料の微結晶サイズの、上記の b) に挙げられた化学量論的材料、($Nd_{27.07}Fe_{ba1}B_{1.0}Ga_{0.32}Nb_{0.28}$)、が再結合工程中の温度および保磁力 H_c ($\mu_0 H_c$) へ依存することを示す。図 8 b において陰影を付けた領域は、再度、再結合が不完全である温度範囲を示す。約 700 までの温度での微結晶サイズは、同じ温度範囲内で化学量論的に過剰の生

成物に対して得られた微結晶サイズとほぼ同一であった。しかし、ここで、700 超への再結合工程中の温度上昇は、約70 nmへの - Feの微結晶サイズを増大させた。しかし、840 の温度の場合には、化学量論的材料b)から得られたNd₂Fe₁₄Bの微結晶サイズは、化学量論的に過剰の場合(115 nm、上記参照のこと)よりも80 nm小さい。このことは、化学量論的材料におけるNdリッチ相の不在に帰因するものと思われる。

【0049】

化学量論の出発材料および化学量論的に過剰の出発材料からそれぞれ得られた磁性材料に対して、上記の測定を実施した。前記材料は、唯一の磁性相であることを指示する磁気挙動を示す。化学量論的に過剰の出発合金からなる、約650 で再結合された材料は、1.35テスラの保磁力を示し、他方で、化学量論的に過剰の出発合金からなる、約840 で再結合された材料は、0.9テスラだけの保磁力を示し、このことは、- Feの微結晶サイズの強い増大に帰因するものと思われる。残留磁気は、再結合工程中の温度とは無関係に0.85テスラであり、かつ任意に鉄の添加によって増大されうる。化学量論の出発合金からなる再結合された材料は、1.05テスラの保磁力を示した。

10

【0050】

さらなる比較試験において、磁性材料を図1に示された従来のHDDR法により製造した。このために、他方で、出発材料として、上記の化学量論的に過剰の材料、Nd_{28.78}Fe_{ba1}B_{1.1}Ga_{0.35}Nb_{0.26}、ならびに上記の化学量論的材料、Nd_{27.07}Fe_{ba1}B_{1.0}Ga_{0.32}Nb_{0.28}を使用した。不均化後に、前記材料の組成は、次のとおりであった：

20

- Fe70質量%、NdH₂25.4質量%およびFe₂B4.6質量%。しかし、個々の相の微結晶サイズは、相応して30 nm、15 nmおよび20 nmであり、それゆえに、上記方法においてさらなるボールミル粉碎によって得られた微結晶サイズよりも明らかに大きかった。- Feのミクロ変形は、0.20%であり、NdH₂のミクロ変形は、0.77%であり、およびFe₂Bのミクロ変形は、0.08%であり、それゆえに、上記方法におけるよりも著しく低い。完全な再結合は、単に少なくとも840 の温度で得られ(Nd₂Fe₁₄Bへの再結合 約99.5質量%)、その際にNdOに対する残留分は、低下した(約0.5質量%)。前記磁性材料の平均的な微結晶サイズは、それぞれ約300 nmであり、それゆえに、1つを上回る大きさの程度だけ、上記方法によって得られた大きさの程度より大きい。化学量論的に過剰の材料の残留磁気は、1.25テスラであった。化学量論的に過剰の材料の保磁力は、1.55テスラであった。化学量論的材料の残留磁気は、0.94テスラであり、それゆえに、化学量論的に過剰の場合よりも明らかに低い。化学量論的材料の保磁力は、Ndリッチ相を欠くために約0.22テスラであった。

30

【0051】

図9aおよび9bは、高分解能REM写真(LEO FEG 1530 Gemini)を示し、当該写真を用いて、従来のHDDR法により製造された、化学量論的に過剰のNd_{28.78}Fe_{ba1}B_{1.1}Ga_{0.35}Nb_{0.26}材料(図9a)の形態を、上記された、HDDR法およびボールミル粉碎によるさらなる微粉碎により製造された、化学量論的に過剰のNd_{28.78}Fe_{ba1}B_{1.1}Ga_{0.35}Nb_{0.26}材料(図9b)と比較して測定した。2つの材料の写真をそれぞれの脱水素工程前および再結合工程前に800 で撮影した。さらにボールミル粉碎された材料(図9b)の微結晶サイズが従来のHDDR法により製造された材料の微結晶サイズよりも明らかに小さいことは、極めて明らかに判断することができる。

40

【0052】

提示したように、本発明による方法を用いて、とりわけ1.3~1.5テスラの極めて高い残留磁気を有する、組織化された磁性材料を得ることができる。相応して、前記磁性材料から改善された永久磁石を製造することができる。そのうえ、本発明による磁性材料は、特に安価に製造されうる。外部磁場5を印加することによって、殊に脱水素工程3中および再結合工程4中に、前記組織化は、残留磁気に関連してプラスの影響を及ぼされう

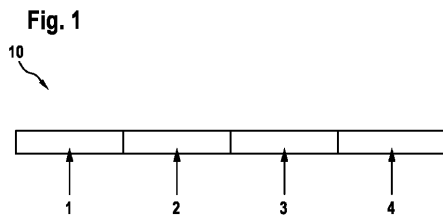
50

るし、それとは別に、不均化工程 2 と脱水素 3 / 再結合 4 との間の平衡状態において、前記組織化は、残留磁気に関連してプラスの影響を及ぼされる可能性があり、ならびに前記核形成および前記成長プロセスも、残留磁気に関連してプラスの影響を及ぼされうる。このことは、本発明によれば、水素分圧を調節することによってさらに推進される。

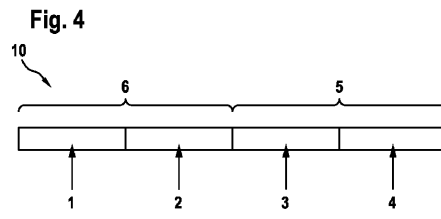
【 0 0 5 3 】

全ての記載された実施例に対して、さらに、磁場が 1 つの工程中だけ、殊に工程 3 または 4 中だけに印加されてもよいことが述べられる。それとは別に、前記磁場は、全ての記載された実施例の場合に、工程 1 および / または 2 中でも印加されていてよい。

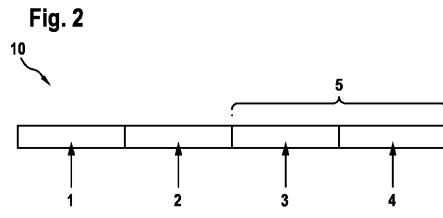
【 図 1 】



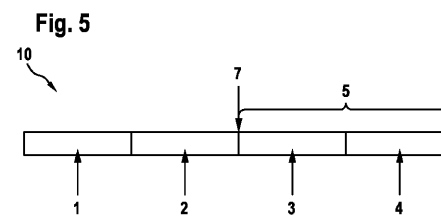
【 図 4 】



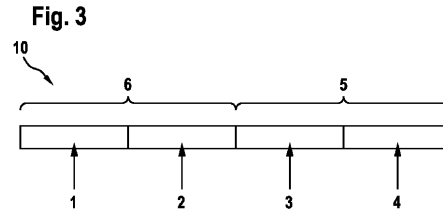
【 図 2 】



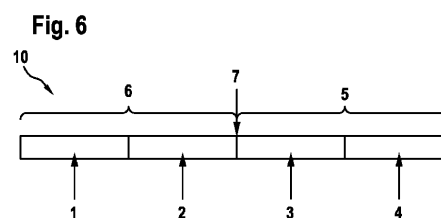
【 図 5 】



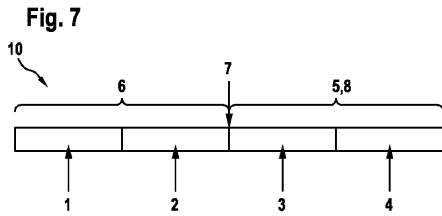
【 図 3 】



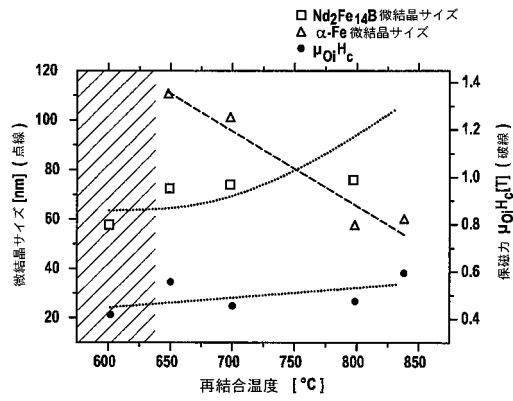
【 図 6 】



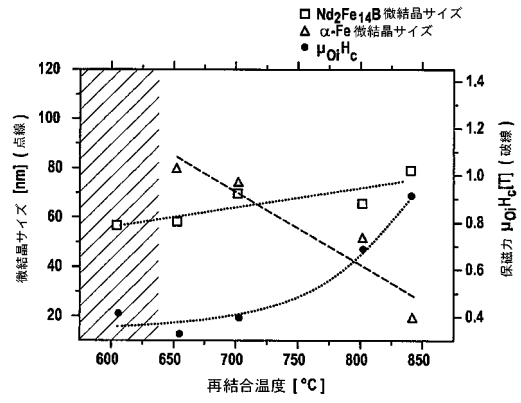
【 図 7 】



【 図 8 a 】

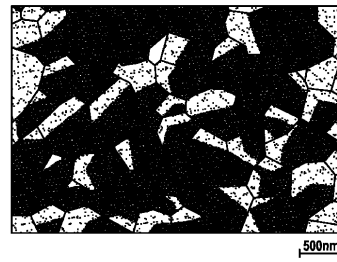


【 図 8 b 】



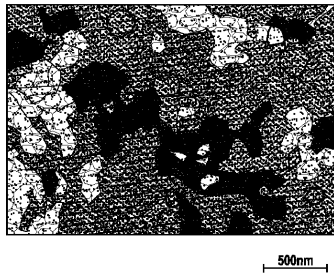
【 図 9 a 】

Fig. 9a



【 図 9 b 】

Fig. 9b



【手続補正書】

【提出日】平成26年6月3日(2014.6.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

磁性材料を出発材料から製造する方法であって、前記出発材料が、少なくとも1つの希土類金属(Se)および少なくとも1つの遷移金属を含む前記方法において、次の工程：

- 前記出発材料を水素化する工程、
- 前記出発材料を不均化しかつ不均化された相を形成させる工程、
- 脱水素工程、および
- 再結合工程

を含み、

その際に少なくとも1つの工程中に、組織化された磁性材料が得られかつ前記磁性材料において組織の形成が促進される程度に磁場を印加する、前記方法。

【請求項2】

前記磁場を脱水素工程中および再結合工程中に印加することを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項3】

前記磁場を一方で不均化と他方で脱水素/再結合との間の平衡状態中に印加することを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項4】

印加された磁場の磁場強度は、0超～100テスラであることを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

前記平衡状態は、水素分圧を低下させることによって達成されることを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

前記温度を、脱水素/再結合の開始の際に、まず先に一定に維持することを特徴とする、請求項5記載の方法。

【請求項7】

水素化工程中の温度は、20～350であり、および/または不均化工程中の温度は、500～1000であり、および/または脱水素工程中の温度は、500～1000であり、および/または再結合工程中の温度は、500～1000であることを特徴とする、請求項1から6までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

水素化工程中の水素分圧は、20 kPa～100 kPa以上であり、および/または不均化工程中の水素分圧は、20 kPa～40 kPaであり、および/または脱水素工程中の水素分圧は、0.5 kPa～1.5 kPaであり、および/または再結合工程中の水素分圧は、0 kPa～1 kPaであることを特徴とする、請求項1から7までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

前記出発材料の微結晶サイズは、水素化工程中および/または水素化工程前に、および/または不均化工程中および/または不均化工程前に、ボールミル粉砕によって減少されることを特徴とする、請求項1から8までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

前記粉砕に施された水素圧力は、少なくとも0.1 MPaであり、それによって出発材

料および/または水素化工程中および/または不均化工程中に生じる材料は、50 nm未満の微結晶サイズを得ることを特徴とする、請求項9記載の方法。

【請求項11】

前記粉砕に施された水素圧力は、少なくとも0.1 MPaであり、それによって出発材料および/または水素化工程中および/または不均化工程中に生じる材料は、5~20 nmの微結晶サイズを得ることを特徴とする、請求項10記載の方法。

【請求項12】

不均化工程後に、Fe、CoおよびFeとCoとからなる合金からなる群から選択された少なくとも1つの軟質磁性材料を添加することを特徴とする、請求項1から11までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項13】

軟質磁性材料の量は、出発材料に対して、0質量%超~50質量%であることを特徴とする、請求項12記載の方法。

【請求項14】

前記磁性材料を、脱水素/再結合中または脱水素/再結合後に熱圧縮および/または熱変形することを特徴とする、請求項1から13までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項15】

前記熱変形中および/または熱圧縮中の温度は、400~1200であり、および前記熱変形中および/または熱圧縮中の圧力は、少なくとも100 MPaであることを特徴とする、請求項14記載の方法。

【請求項16】

- 希土類金属(SE)は、Nd、Sm、La、Dy、Tb、Gdからなる群から選択されており、

および/または

- 遷移金属は、FeおよびCoからなる群から選択されていることを特徴とする、請求項1から15までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項17】

前記磁性材料は、B、Ga、Nb、SiおよびAlからなる群から選択された少なくとも1つのさらなる元素を含有することを特徴とする、請求項1から16までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項18】

前記出発材料は、化学量論的に過剰であるかまたは化学量論的であることを特徴とする、請求項1から17までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項19】

請求項1から18までのいずれか1項に記載の方法により製造された永久磁石であって、当該永久磁石を形成する磁性材料がNd₂Fe₁₄Bである、前記永久磁石。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2012/061774

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01F1/057 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LIESERT S ET AL: "HDDR process of Nd-Fe-B with an excess of intergranular Nd-rich phase under magnetic field", JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 262-263, 14 November 1997 (1997-11-14), pages 366-371, XP004102991, ISSN: 0925-8388, DOI: 10.1016/S0925-8388(97)00412-X page 367, column 1, paragraph 4 - column 2, paragraph 4 ----- -/--	1-18
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
27 July 2012		03/08/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Primus, Jean-Louis

3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/061774

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>LIESERT S ET AL: "Anisotropic and coercive HDDR Nd-Fe-B powders prepared under magnetic field", JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 157-158, 1 May 1996 (1996-05-01), pages 57-58, XP004079280, ISSN: 0304-8853, DOI: 10.1016/0304-8853(95)01113-7 the whole document</p> <p>-----</p>	1-18
X	<p>RIVOIRARD S ET AL: "Magnetic field effect on the hydrogen desorption and recombination reaction in disproportionated Smâ Co-type alloys", APPLIED PHYSICS LETTERS, AIP, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, MELVILLE, NY, US, vol. 93, no. 17, 29 October 2008 (2008-10-29), pages 172509-172509, XP012112094, ISSN: 0003-6951, DOI: 10.1063/1.3000660 pages 172509-1, column 2, paragraph 3 - pages 172509-2, column 1, paragraph 1</p> <p>-----</p>	1-10, 15-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/061774

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. H01F1/057 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) H01F		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	LIESERT S ET AL: "HDDR process of Nd-Fe-B with an excess of intergranular Nd-rich phase under magnetic field", JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, Bd. 262-263, 14. November 1997 (1997-11-14), Seiten 366-371, XP004102991, ISSN: 0925-8388, DOI: 10.1016/S0925-8388(97)00412-X Seite 367, Spalte 1, Absatz 4 - Spalte 2, Absatz 4 ----- -/--	1-18
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
27. Juli 2012		03/08/2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Primus, Jean-Louis

3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2012/061774

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>LIESERT S ET AL: "Anisotropic and coercive HDDR Nd-Fe-B powders prepared under magnetic field", JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 157-158, 1. Mai 1996 (1996-05-01), Seiten 57-58, XP004079280, ISSN: 0304-8853, DOI: 10.1016/0304-8853(95)01113-7 das ganze Dokument -----</p>	1-18
X	<p>RIVOIRARD S ET AL: "Magnetic field effect on the hydrogen desorption and recombination reaction in disproportionated Sm_a Co-type alloys", APPLIED PHYSICS LETTERS, AIP, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, MELVILLE, NY, US, Bd. 93, Nr. 17, 29. Oktober 2008 (2008-10-29), Seiten 172509-172509, XP012112094, ISSN: 0003-6951, DOI: 10.1063/1.3000660 Seiten 172509-1, Spalte 2, Absatz 3 - Seiten 172509-2, Spalte 1, Absatz 1 -----</p>	1-10, 15-18

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM

(72)発明者 コンラート ギュート

ドイツ連邦共和国 ドレスデン ベアンハートシュトラッセ 26

(72)発明者 オリヴァー グートフライシュ

ドイツ連邦共和国 ドレスデン アイゼナッハーシュトラッセ 19

Fターム(参考) 4K018 AA27 BA18 BC40 BD01 KA45

5E040 AA04 CA01 HB11 HB17 NN18

5E062 CD04 CG03