

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5196080号
(P5196080)

(45) 発行日 平成25年5月15日(2013.5.15)

(24) 登録日 平成25年2月15日(2013.2.15)

(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 B
B 2 2 F 1/00 (2006.01)	B 2 2 F 1/00 Y
C 2 2 C 28/00 (2006.01)	C 2 2 C 28/00 A

請求項の数 13 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-534077 (P2012-534077)
 (86) (22) 出願日 平成23年9月13日(2011.9.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2011/071289
 (87) 国際公開番号 W02012/036294
 (87) 国際公開日 平成24年3月22日(2012.3.22)
 審査請求日 平成24年11月6日(2012.11.6)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-275992 (P2010-275992)
 (32) 優先日 平成22年12月10日(2010.12.10)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-206963 (P2010-206963)
 (32) 優先日 平成22年9月15日(2010.9.15)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100123593
 弁理士 関根 宣夫
 (74) 代理人 100144417
 弁理士 堂垣 泰雄

早期審査対象出願

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類磁石の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

希土類磁石の組成の焼結体に異方性を与えるための熱間加工を加えて得られる成型体を、希土類元素を含む低融点合金融液に接触させる工程、を含み、前記希土類元素を含む低融点合金融液が、700未満の融点を有する合金からなる希土類磁石の製造方法。

【請求項 2】

前記希土類元素を含む低融点合金融液が、La、Ce、PrおよびNdからなる群から選択される少なくとも1種の希土類元素とFe、Co、Ni、Zn、Ga、Al、Au、Ag、InおよびCuからなる群から選択される少なくとも1種の金属との合金からなる請求項1に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記低融点合金融液に含まれる希土類元素が、Nd又はPrである請求項2に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記低融点合金融液に含まれる希土類元素が、Ndである請求項3に記載の製造方法。

【請求項 5】

前記希土類元素を含む低融点合金が、NdAlである請求項4に記載の製造方法。

【請求項 6】

前記希土類元素を含む低融点合金が、NdCuである請求項4に記載の製造方法。

【請求項 7】

前記焼結体が、溶湯からの急冷法による急冷体を、加圧焼結により成型してなる請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 8】

前記急冷体が、ナノ結晶組織を有してなる請求項 7 に記載の製造方法。

【請求項 9】

前記急冷体が、非晶質粒子からなる請求項 7 又は 8 に記載の製造方法。

【請求項 10】

前記異方性を与えるための熱間加工が、焼結体を 450 以上 800 未満の温度で 1 方向に圧縮する工程を含む請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 11】

前記接触させる工程が、700 以下の温度で、1 分間以上 3 時間未満行われる請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 12】

前記接触させる工程が、580～700 の温度で、10 分間以上 3 時間未満行われる請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 13】

前記焼結体が、Nd - Fe - Co - B - M 組成（但し、M は Ti、Zr、Cr、Mn、Nb、V、Mo、W、Ta、Si、Al、Ge、Ga、Cu、Ag 又は Au であり、Nd は 12 at % より多く 35 at % 以下、Nd : B（原子分率比）が 1.5 : 1 ~ 3 : 1 の範囲、Co は 0 ~ 12 at %、M は 0 ~ 3 at %、残部が Fe である。）である請求項 1

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、保磁力を向上し得る希土類磁石の製造方法に関し、さらに詳しくは Dy、Tb などの希少金属を多量添加することなく保磁力を向上し得る希土類磁石の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

磁性材料としては大きく分けると硬磁性材料と軟磁性材料とがあり、両者の対比において硬磁性材料は高保磁力であることが求められ、軟磁性材料は保磁力が小さくても高い最大磁化が求められる。

この硬磁性材料に特徴的な保磁力は磁石の安定性に関係した特性であり、高保磁力であるほど高温での使用が可能となる。

【0003】

硬磁性材料の磁石の 1 つとして NdFeB 系の磁石が知られている。この NdFeB 系の磁石は微細結晶組織を含み得ることが知られている。そして、この微細結晶組織を含む高保磁力の急冷リボン、温度特性を改善し得て高温保磁力を改善し得ることが知られている。しかし、微細結晶組織を含む NdFeB 系の磁石はバルク化時の焼結及び焼結後の配向制御時に保磁力が低下してしまう。

この NdFeB 系磁石について、保磁力や残留磁束密度などの特性を改良するために種々の提案がされている。

【0004】

例えば、特許文献 1 には、溶湯急冷により作成した R - Fe - B 系合金（R は Y を含む希土類元素）を塑性加工により磁氣的に異方性化した、平均結晶粒径が 0.1 μm 以上 0.5 μm 以下であり、結晶粒径が 0.7 μm を越える結晶粒の体積百分率が 20 % 未満である永久磁石が記載されている。そして、塑性加工後の平均結晶粒径が 0.1 μm 未満の場合、結晶粒の異方化が十分に進行しないことが示されている。さらに、製造方法の具体例として、溶湯の急冷による薄片化、冷間成形、ホットプレス、次いで塑性加工により異方化して希土類磁石を得た例が示されている。

10

20

30

40

50

【0005】

また、特許文献2には、組成： $R a - T_1 b - B c$ （ R は Y および Sc を含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上、 T_1 は Fe および Co のうちの1種又は2種、 a 、 b 、 c は原子百分率を示す。）からなる焼結体に対し、下記組成： $M_1 d - M_2 e$ （ M_1 、 M_2 は Al 、 Si 、 C 、 P 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Ge 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Ag 、 In 、 Sn 、 Sb 、 Hf 、 Ta 、 W 、 Pb 、 Bi から選ばれる1種又は2種以上であるが、 M_1 と M_2 とは互いに相違する。 d 、 e は原子百分率を示す。）からなり且つ金属間化合物相を70体積%以上含む合金の粉末を、焼結体の表面に存在させた状態で、焼結体の焼結温度以下の温度で真空又は不活性ガス中において熱処理を施して、粉末に含まれていた M_1 および M_2 の1種又は2種以上の元素を焼結体の内部の粒界部、および/又は焼結体主相粒内の粒界部近傍に拡散させる希土類永久磁石の製造方法が記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許第2693601号公報

【特許文献2】特開2008-235343号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

20

しかし、これらの公知技術によっても、満足すべき保磁力を有する希土類磁石を得ることはできない。

従って、本発明の目的は、 Dy 、 Tb などの希少金属を多量添加することなく保磁力を向上し得る異方性希土類磁石の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、希土類磁石の組成の焼結体に異方性を与えるための熱間加工を加えて得られる成型体を、希土類元素を含む低融点合金融液に接触させる工程、を含み、前記希土類元素を含む低融点合金融液が、700未満の融点を有する合金からなる希土類磁石の製造方法に関する。

30

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、 Dy 、 Tb などの希少金属を多量添加することなく保磁力が向上した異方性希土類磁石を容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、本発明の実施態様における磁石および本発明の範囲外の磁石の減磁曲線を示すグラフである。

【図2】図2は、本発明の1つの実施態様の工程を示す模式図である。

【図3】図3は、本発明の1つの実施態様の各工程における焼結体、熱間加工後の成型体、接触工程後の磁石のナノ結晶組織を示す模式図である。

40

【図4】図4は、本発明の1つの実施態様の各工程の原料粉末（薄帯）、焼結体、熱間加工による成型体および低融点合金融液との接触工程で得られる異方性磁石の粒径が寄与する因子と粒間の分断性が寄与する因子の寄与を示す模式的に示すグラフである。

【図5】図5は、各種磁石の保磁力の温度依存性を比較して示すグラフである。

【図6】図6は、各種磁石の H_c / M_s と H_a / M_s との関係を比較して示すグラフである。

【図7】図7は、実施例において接触時間を変えて得られた磁石の磁気特性評価結果を接触処理前の磁石の磁気特性評価結果と比較して示すグラフである。

【図8】図8は、実施例において低融点合金融液の種類を変えて得られた希土類磁石の磁

50

気特性評価結果を接触処理前の磁石の磁気特性評価結果と比較して示すグラフである。

【図9】図9は、実施例において低融点合金融液に接触させる温度を変えて得られた希土類磁石の磁気特性評価結果を接触処理前の磁石の磁気特性評価結果と比較して示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明によれば、希土類磁石の組成の焼結体に異方性を与えるための熱間加工を加えて得られる成型体を、希土類元素を含む低融点合金融液に接触させる工程、を含む希土類磁石の製造方法により、保磁力が向上した異方性希土類磁石を得ることができる。

本明細書において、低融点合金とは、合金の融点がNd₂Fe₁₄B相の融点と比較して低いという意味である。

【0012】

以下、本発明について、図1～図4を参照して説明する。

図1に示すように、本発明の実施態様により焼結体に異方性を与える熱間加工を加えて得られる成型体を希土類元素を含む低融点合金融液に接触処理した磁石は、本発明の範囲外の熱間加工による成型体からなる磁石、接触処理に代えて熱履歴を加えた磁石、焼結体を接触処理した磁石のいずれと比べても保磁力が大きいことが理解される。

本明細書において、前記の熱間加工による加工度（圧縮率で示す）が大きい場合、すなわち圧縮率が10%以上、例えば20%以上である場合、通常熱間強加工と呼ぶこともある。

【0013】

また、図2に示すように、本発明の1つの実施態様は、例えば希土類磁石を与える組成の溶湯から得られた急冷薄帯（急冷リボンともいう）を加圧下に焼結して焼結体を得る工程、焼結体に異方性を与えるための熱間加工を加えて成型体を得る工程、得られた成型体を、希土類を含む低融点合金融液に接触させる工程、を含み得る。

【0014】

また、図3に示すように、本発明の1つの実施態様によれば、急冷リボンを焼結して得られる焼結体（A）は等方性である。この焼結体に異方性を与えるために熱間加工して得られる成型体（B）は異方性であって結晶性のナノ粒子を含むが加工による変形によって結晶粒が若干粗大化し、また粒界相が押し除けられることで結晶粒同士が直接接触して磁氣的結合が起こり、さらに残留歪み内在状態であるため保磁力が低下する。この成型体を希土類元素を含む低融点合金融液に接触させて得られた磁石（C）は、異方性であって低融点合金融液相が磁石内部に入り込み、結晶粒間に含浸することで、減磁する際の磁化反転単位の微細化と内部応力の開放を生じさせ、保磁力が向上する。

【0015】

本発明の方法によって得られる希土類磁石が良好な保磁力を有する理論的な解明はなされていないが、焼結体に異方性を与えるための熱間加工を加えて得られる成型体を用いることと希土類元素を含む低融点合金融液に接触させることを組み合わせることにより、熱間加工によって生じた残留歪みが融液との接触によって除去されること、また希土類元素を含む低融点合金が結晶粒間に十分浸透するため磁気分断性が向上することとの相乗効果によって、得られる希土類磁石の保磁力が向上すると考えられる。

【0016】

図4に示すように、本発明の1つの実施態様において、急冷リボン原料を焼結した焼結体は、後述の実施例の欄に詳述する方法によって求められる磁石が減磁する際に反転する単位の大きさ（主に粒径が寄与）に依存する因子である N_{ef} 値が小さく、結晶粒の磁氣的な孤立度合いすなわち磁気分断性（主に粒界相の厚さが寄与）に依存する因子が小さい。すなわち粒子の粒径が小さいが粒子間の分断性が低い。一方、焼結磁石は粒子間の分断性は高いが前記のように N_{ef} 値が大きく、すなわち結晶粒子の粒径が大きい。焼結後の焼結体を熱間強加工して得られる成型体は焼結体に比較して粒子間の分断性は少し高く結晶粒子の粒径が大きい。原料粉末を焼結後、熱間強加工した成型体を、希土類元素

10

20

30

40

50

を含む低融点合金融液に接触させて得られる磁石は前記のように N_{eff} 値が小さく、
 が大きい、すなわち粒子の粒径が小さく且つ粒子間の分断性が大きくなっている。以上の
 ように、焼結後熱間強加工した成型体を、希土類元素を含む低融点合金融液に接触処理す
 ることによって、磁石が減磁する際に反転する単位の再微細化と磁気分断性が向上してい
 ることから、前記の相乗効果によって、保磁力が向上することがわかる。

なお、図4中、 H_c 、 N_{eff} 、 H_a 、 M_s はそれぞれ以下を意味し、これらには
 $H_c = H_a - N_{eff} M_s$ の関係が成立し、保磁力 H_c は H_a が大きいほど大きく、 N_{eff}
 N_{eff} が小さいほど大きいことが理解される。

H_c : 磁石の保磁力

N_{eff} : 粒径が寄与する因子

: 粒間の分断性が寄与する因子

H_a : 結晶磁気異方性

M_s : 飽和磁化

【0017】

本発明における焼結体としては、希土類磁石が得られるものであれば任意のものが挙げ
 られる。例えば希土類磁石の組成の溶湯から急冷法によって急冷薄帯（急冷リボンともい
 う）を作製し、得られた急冷薄帯を加圧焼結することによって得られる成型体が挙げられ
 る。

前記の焼結体は、例えば $Nd - Fe - Co - B - M$ 組成（但し、 M は Ti 、 Zr 、 Cr
 Mn 、 Nb 、 V 、 Mo 、 W 、 Ta 、 Si 、 Al 、 Ge 、 Ga 、 Cu 、 Ag 又は Au であ
 り、 Nd は 12 at\% より多く 35 at\% 以下、 $Nd : B$ （原子分率比）が $1.5 : 1 \sim$
 $3 : 1$ の範囲、 Co は $0 \sim 12 \text{ at\%}$ 、 M は $0 \sim 3 \text{ at\%}$ 、残部が Fe である。）である
 溶湯から急冷して得られる急冷リボンから得られる。また、急冷リボンに非晶質部分が含
 まれていても構わない。

前記の非晶質を含むものを取得する方法としては、磁選法、比重選別法が用いられ得る
 。

【0018】

本発明の実施態様における前記の $Nd - Fe - Co - B - M$ 組成として、高保磁力の焼
 結体を得るために Nd および B 量をストイキオメトリ領域 ($Nd_2 Fe_{14} B$) よりも Nd
 Nd あるいは B がリッチな組成にすることが好適である。また、高保磁力を発現させるため
 には、 Nd 量が 14 at\% 以上とすることが好適である。また、高保磁力を発現させるため
 には Nd 量が 14 at\% 以下である場合は B をリッチにすることが好適である。また、
 例えば余剰 B の一部を他の元素、例えば Ga で置換して $Nd - Fe - Co - B - Ga$ とし
 てもよい。

【0019】

本発明の実施態様においては、例えば前記の $Nd - Fe - Co - B - M$ 組成において、
 熱間で加圧焼結することにより、熱間加工前の $NdFeB$ 系等方性磁石の結晶構造を、微
 細結晶組織とし得る。

また、本発明の実施態様において、前記の焼結体を例えば 450 以上 800 未満の
 温度、例えば $550 \sim 725$ の温度で熱間加工することにより、異方化した単磁区粒径
 以下 ($< 300 \text{ nm}$) の微細結晶組織を維持することが可能となる。

【0020】

本発明の実施態様において、前記の $Nd - Fe - Co - B - M$ の急冷リボンは、例えば
 前記の原子数比を与える割合の Nd 、 Fe 、 Co 、 B および M の所定量を用いて、溶解炉
 、例えばアーク溶解炉を用いて合金インゴットを作製し、得られた合金インゴットを鑄造
 装置、例えば合金融液を貯留する融液貯留器、融液を供給するノズル、冷却ロール、冷却
 ロール用モータ、冷却ロール用冷却装置等を備えたロール炉を用いて得ることができる。

【0021】

本発明の実施態様において前記の $Nd - Fe - Co - B - M$ の急冷リボンの焼結は、例
 えば前記の急冷リボンを、ダイス、温度センサ、制御装置、電源装置、発熱体、電極、断

10

20

30

40

50

熱材、金属サポート、真空チャンバ等を備えた通電加熱焼結装置を用いて通電加熱焼結する方法が挙げられる。

前記の焼結は、例えば10～1000MPaの焼結時の面圧、450以上650以下の温度で 10^{-2} MPa以下の真空下に1～100分間の条件で、通電加熱焼結によって行うことができる。

また、焼結の際に、焼結機の焼結チャンバのみを外気から隔離して不活性の焼結雰囲気にしてもよくあるいはシステム全体をハウジングで囲んで不活性雰囲気にしてもよい。

【0022】

前記の熱間加工としては、異方化させる塑性加工として公知のもの、例えば圧縮加工、前方押し出し、後方押し出し、すえ込み加工等が採用できる。

前記の熱間加工の条件としては、例えば450以上800未満の温度、例えば550～725の温度、大気圧中又は真空度 10^{-5} ～ 10^{-1} Pa、 10^{-2} ～100秒間の条件で行うことができる。

また、前記の熱間加工は、例えば0.01～100/sの歪み速度で加工を行い得る。

前記の熱間加工による焼結体の厚さ圧縮率〔(試料の圧縮前の厚さ - 試料の圧縮後の厚さ) × 100 / 試料の圧縮前の厚さ〕(%)は好適には10～99%の範囲、特に10～90%の範囲、例えば20～80%の範囲、例えば25～80%の範囲であり得る。

【0023】

本発明においては、前記の工程で得られた成型体を、希土類元素を含む低融点合金融液に接触させる工程、を含むことが必要である。

前記の希土類元素を含む低融点合金融液としては、例えば、700未満の融点、例えば475～675、特に500～650の融点を有する合金からなる融液、例えばLa、Ce、PrおよびNdからなる群から選択される少なくとも1種の希土類元素、特にNd又はPr、その中でも特にNdとFe、Co、Ni、Zn、Ga、Al、Au、Ag、InおよびCuからなる群から選択される少なくとも1種の金属、特にAl又はCuとの合金、特に希土類元素が50at%以上、例えばCuとの合金の場合はCuが50at%以下、Alとの合金の場合はAlが25at%以下である合金からなる融液が挙げられる。

前記合金として、PrCu、NdGa、NdZn、NdFe、NdNi、MmCu (Mm: ミッシュメタル)も好適であり得る。なお、本明細書において、合金の種類を示す式は2種類の元素の組合せを示すもので、組成比を示すものではない。

前記融液に接触させる工程において、合金融液の温度は、合金融液との接触時間が短い場合はより高温とすることが好ましく、合金融液との接触時間が比較的長い場合はより低温であってもよく、例えば合金融液が700以下の温度で1分間以上3時間未満程度、好適には580～700の温度で10分間以上3時間未満程度行われ得る。

【0024】

前記の成型体を、希土類元素を含む低融点合金融液に接触させる工程によって、保磁力の向上した希土類磁石を得ることができる。

本発明によって得られる希土類磁石は、概して通常の磁石に比べて粒径が小さく、例えば平均粒径が200nm未満、例えば100nm未満、例えば数十nm程度で、結晶の方向が揃ったものであり得る。

【0025】

本発明の方法においては、焼結体に異方性を与えるための熱間加工を加えて得られる成型体を用いることと成型体を希土類元素を含む低融点合金融液に接触させることを組み合わせることが必要である。熱間加工のみで希土類元素を含む低融点合金融液に接触させる工程を含まないで得られた磁石、あるいは前記の焼結体に異方性を与えるための熱間加工を加えない焼結体を接触処理して得られた磁石は、いずれも保磁力が向上した磁石を得ることはできない。さらに前記の接触処理をせずに熱履歴のみを加えた磁石でも保磁力が向上した磁石は得られない。また、融液を用いないで気相拡散法を用いると、拡散させるために長時間高温に暴露する必要があり、高温長時間暴露中にナノ結晶組織の場合に結晶の

10

20

30

40

50

粗大化が生じ磁気特性が大幅に劣化し、拡散処理による特性向上の効果が得られない。また、スパッタリング処理による拡散もあり得るが、特性の向上はごく表層に限られ磁石全体としての効果は期待し得ない。また、原料粉末への希土類元素を含む合金を拡散させその原料粉末を焼結しても特性の向上は期待し得ない。

【0026】

また、本発明の低融点合金に接触させる前記成型体としては、10%以上、例えば10~99%の範囲、例えば10~90%、例えば20~80%の範囲、例えば25~80%の範囲の圧縮率で強加工を行ったものが適している。

本発明の方法によれば、Dy、Tbなどの希少金属を多量添加することなく保磁力を向上し得る希土類磁石を得ることができる。

以上、本発明を本発明の実施態様に基づいて説明したが、本発明は前記実施態様に限定されることなく、特許請求の範囲に示す発明の範囲に適用し得る。

【実施例】

【0027】

以下、本発明の実施例を示す。

以下の各例において急冷リボン、焼結体、熱間加工による成型体および浸漬工程によって得られる磁石の磁気特性は振動試料型磁力計：Vibrating Sample Magnetometer Systemによって測定した。具体的には、装置としてLake Shore社製のVSM測定装置を用いて測定した。また、減磁曲線をパルス励磁型磁気特性評価装置で測定した。

【0028】

また、急冷リボン、磁石中の結晶粒径は、SEM像、TEM像により測定した。以下の実施例において、急冷リボンの作製、加圧焼結、熱間強加工は図2(A)、図2(B)および図2(C)に模式図を示す単ロール炉、SPS装置、加圧装置(厚さを15mmから所定の厚さに圧縮することを制御し得る制御装置付き)を用いて行った。

【0029】

さらに、前記の α および N_{eff} は以下のようにして求め得る。なお、以下の式中の(T)は各パラメータが温度の関数であることを示す。

前述のように、 $H_c(T) = H_a(T) - N_{eff} M_s(T)$ の関係があることから両辺を $M_s(T)$ で割ると、

$H_c(T) / M_s(T) = H_a(T) / M_s(T) - N_{eff}$ となり、温度に対する項($H_c(T) / M_s(T)$ 、 $H_a(T) / M_s(T)$)と定数項 N_{eff} に分離することができる。従って、 α および N_{eff} を求めるためには、図5に示すように保磁力の温度依存性を測定するとともに、図6に示すように飽和磁化(M_s)の温度依存性と異方性磁界(H_a)の温度依存性から $H_c(T) / M_s(T)$ を $H_a(T) / M_s(T)$ に対する関数としてプロットする。得られた $H_c(T) / M_s(T)$ 対 $H_a(T) / M_s(T)$ プロットに対して最小二乗法で近似直線を引き、その傾きから、切片から N_{eff} を求めることができる。

なお、 H_a の数式は下記文献値から300~440Kの間で温度に対して一次式で近似した以下の数式を用いる。

$$H_a = -0.24T + 146.6 \quad (T \text{ は絶対温度})$$

また、 M_s の数式は下記文献値から300~440の間で温度に対して二次式で近似した以下の数式を用いる。

$$M_s = -5.25 \times 10^{-6} T^2 + 1.75 \times 10^{-3} T + 1.55 \quad (T \text{ は絶対温度})$$

上記数式と実測した保磁力(H_c)の温度依存性から α および N_{eff} を算出する。

本発明の熱間強加工と接触処理の組み合わせで、 α が向上し N_{eff} が低下することが見出せた。 N_{eff} は磁石が減磁する際に反転する単位の大きさ(主に粒径が寄与)に依存するパラメータである。 α は結晶粒の磁氣的な孤立度合い(主に粒界相の厚さが寄与)に依存する量で、 N_{eff} が小さく、 α が大きいと保磁力が高い。

磁気異方性：R. Grossinger et al: J. Mag. Mater. 58

10

20

30

40

50

(1986)55-60

飽和磁化：M. Sagawa et al.: 30th MMM conf. San Diego, California (1984)

【0030】

実施例 1

1. 急冷リボンの作製

Nd、Fe、Co、BおよびGaの原子数比が14:76:4:5.5:0.5となる割合でNd、Fe、Co、BおよびGaの所定量を秤量し、アーク溶解炉にて合金インゴットを作製した。次いで、単ロール炉にて合金インゴットを高周波で溶解し、次の単ロール炉使用条件で銅ロールに噴射し急冷リボンを作製した。

10

単ロール炉使用条件

噴射圧力 0.4 kg/cm³
 ロール速度 2000 rpm ~ 3000 rpm
 溶解温度 1450

磁選により、非晶質を含むNd₁₄Fe₇₆Co₄B_{5.5}Ga_{0.5}組成の急冷リボンを採取した。

得られたナノ粒子組織リボンの一部サンプリングし、VSMにより磁気特性を測定し、硬磁性であることを確認した。また、このナノ粒子組織リボンは結晶粒径が50~200 nmであった。

【0031】

20

ナノ粒子組織リボンを使用して、図2(B)に示す加圧装置：SPS（放電プラズマ焼結：Spark Discharge Sintering）を用いて、次の条件で焼結した。

焼結条件

600 / 100 MPaで5分間保持（成型密度：ほぼ100%）

得られた焼結体を使用して、図2(C)に示す加圧装置を用いて次の条件で熱間強加工を行って異方化し、成型体を得た。

熱間強加工条件

650~750 で1.0/sの歪み速度で60%圧縮加工（塑性加工率：60%）

得られた成型体を、580 のNdCu液相中に1時間接触させて、接触処理を行った（NdCu合金の融点：520、Nd：70at%、Cu：30at%）。

30

得られた希土類磁石について測定した減磁曲線の結果を、他の結果とまとめて図1に示す。図1は、実施例1の磁石の保磁力が強加工のみで接触処理をしていない曲線1の比較例2と比較してDyフリーで8kOe増加したことを示す。

また、ナノ粒子組織リボン（原料粉末）、焼結体、熱間加工成型体および浸漬処理磁石について求めた、Neffを図4に示す。

【0032】

実施例 2

焼結体を使用して、図2(C)に示す加圧装置を用いて次の条件で熱間強加工を行った他は実施例1と同様に異方化して成型体を得、この成型体を使用した他は実施例1と同様に、580 のNdCu液相中に1時間接触処理した。

40

熱間強加工条件

650~750 で1.0/sの歪み速度で20%圧縮加工（塑性加工率：20%）

得られた希土類磁石について測定した減磁曲線の結果を、他の結果とまとめて図1に示す。

【0033】

実施例 3

焼結体を使用して、次の条件で熱間強加工を行った他は実施例1と同様に異方化して成型体を得、この成型体を使用した他は実施例1と同様に、580 のNdCu液相中に1時間接触処理した。

50

熱間強加工条件

650～750 で1.0/sの歪み速度で40%圧縮加工（塑性加工率：40%）

得られた希土類磁石について測定した減磁曲線の結果を、他の結果とまとめて図1に示す。

【0034】

比較例1

580 のNdCu液相中に1時間接触する処理に代えて、580 で1時間の熱履歴を加えた他は実施例1と同様に実施して、磁石を得た。

得られた磁石について測定した減磁曲線の結果を他の結果とまとめて図1に示す。

【0035】

比較例2

接触処理を行わないこと以外は実施例1と同様にして、急冷リボンの作製、磁選、焼結、60%熱間強加工を行って成型体を得た。

得られた成型体について測定した減磁曲線の結果を他の結果とまとめて図1に示す。

【0036】

比較例3

実施例1と同様にして焼結して得た焼結体を用いて、熱間強加工は行わずに実施例1と同様にして接触処理した。

得られた磁石について測定した減磁曲線の結果を他の結果とまとめて図1に示す。

【0037】

図1から、実施例1～3で得られた希土類磁石は、熱間加工による成型体からなる磁石（比較例2）、接触処理せずに熱履歴のみを加えた磁石（比較例1）、焼結体を接触処理した磁石（比較例3）のいずれの磁石と比べても保磁力が大きいことが理解される。

また、実施例1と実施例2および実施例3との比較から、60%熱間強加工した成型体を接触処理した磁石は、20%又は40%熱間強加工した成型体を接触処理した磁石に比較して保磁力が大きく、接触により合金拡散処理において配向制御時に与える加工度（圧縮率）と保磁力向上の程度に正の相関が認められる。

【0038】

実施例4～7

実施例1と同様にして得られた焼結体を使用して、図2（C）に示す加圧装置を用いて次の条件で熱間強加工を行った他は実施例1と同様にして異方化して成型体を得た。

熱間強加工条件

700 で1.0/sの歪み速度で80%圧縮加工（塑性加工率：80%）

得られた成型体を、650 のNdAl液相中に5分間（実施例4）、10分間（実施例5）、30分間（実施例6）又は60分間（実施例7）浸漬して、接触処理を行った（NdAl合金の融点：640、Nd：85at%、Al：15at%）。

得られた希土類磁石について測定した減磁曲線の結果を、比較例4の結果とまとめて図7に示す。

【0039】

比較例4

接触処理をしないこと以外は実施例4と同様にして急冷リボンの作製、磁選、焼結、80%圧縮加工を行ってベース磁石の成型体を得た。

得られた成型体（ベース磁石）について測定した減磁曲線の結果を他の結果とまとめて図7に示す。

【0040】

図7から、NdAl合金融液と接触させることにより、低融点合金融液との接触処理完了に要する時間が30分間までNdCu合金融液を用いた場合に比べて短縮された。また、NdCu合金融液の場合は圧縮体と比較して保磁力の向上量が8kOeであったものが、NdAl合金融液の場合は10kOeとさらに保磁力が向上し得ることが示された。

また、Alを液相形成用の合金用金属元素として選択することで耐食性の向上が期待し

10

20

30

40

50

得る。さらに、コスト面でもCuとAlとを比較すると、Alの方がコストメリットが高いという利点がある。

【0041】

実施例8～13

NdCu合金に代えて、MmCu (Mm:ミッシュメタル) (実施例8)、PrCu (実施例9)、NdNi (実施例10)、NdGa (実施例11)、NdZn (実施例12) 又はNdFe (実施例13) を用いた他は実施例2と同様に60分間浸漬して、接触処理を行った。

得られた希土類磁石について測定した減磁曲線の結果を、比較例5の結果とまとめて図8に示す。

実施例8～13で用いた合金の融点を、実施例1～3で用いたNdCu合金、実施例4～7で用いたNdAl合金の値とまとめて以下の表1に示す。

【0042】

【表1】

表1

希土類RE	金属X	融点
Mm	Cu	480℃
Pr	Cu	492℃
Nd	Cu	520℃
Nd	Al	640℃
Nd	Ni	600℃
Nd	Zn	645℃
Nd	Ga	651℃

【0043】

各実施例で得られた磁石の保磁力と接触処理前の磁石の磁力とをまとめて以下に示す。
 合金：NmCu (融点：480)、処理後磁石の H_c ：17.584kOe、処理前磁石の H_c ：15.58kOe
 合金：PrCu (融点：492)、処理後磁石の H_c ：24.014kOe、処理前磁石の H_c ：16.32kOe
 合金：NdCu (融点：520)、処理後磁石の H_c ：26.266kOe、処理前磁石の H_c ：18.3kOe
 合金：NdAl (融点：640)、処理後磁石の H_c ：26.261kOe、処理前磁石の H_c ：16.3kOe
 合金：NdNi (融点：600)、処理後磁石の H_c ：20.35kOe、処理前磁石の H_c ：16.5kOe
 合金：NdZn (融点：645)、処理後磁石の H_c ：20.25kOe、処理前磁石の H_c ：16.1kOe
 合金：NdGa (融点：651)、処理後磁石の H_c ：22.35kOe、処理前磁石の H_c ：16.3kOe

【0044】

比較例5

接触処理をしないこと以外は実施例8と同様にして急冷リボンの作製、磁選、焼結、80%熱間強加工を行って成型体を得た。

得られた成型体について測定した減磁曲線の結果を他の結果とまとめて図8に示す。

【0045】

実施例14～15

焼結体を使用して、図 2 (C) に示す加圧装置を用いて次の条件で熱間強加工を行った。他は実施例 1 と同様に異方化して成型体を得た。

熱間強加工条件

650 ~ 750 で 1.0 / s の歪み速度で 20 % 圧縮加工 (塑性加工率 : 20 %)

この成型体を使用し、580 (実施例 14) 又は 700 (実施例 15) の NdCu 合金液相中に 1 時間接触処理した。なお、用いた NdCu 合金は実施例 1 で用いたものと同じ融点、組成を有するものである。

得られた希土類磁石について測定した減磁曲線の結果を、他の結果とまとめて図 9 に示す。

【 0046 】

10

比較例 6

接触処理をしないこと以外は実施例 14 と同様にして急冷リボンの作製、磁選、焼結、20 % 熱間強加工を行って成型体を得た。

得られた成型体について測定した減磁曲線の結果を他の結果とまとめて図 9 に示す。

【 0047 】

図 9 から、NdCu 低融点合金液への浸漬による接触処理は 580、700 のいずれの温度でも保磁力の向上が確認し得ることが明らかになった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0048 】

本発明によって、高保磁力の異方性希土類磁石を容易に製造し得る。

20

【 符号の説明 】

【 0049 】

曲線 1 60 % 熱間強加工のみ (接触処理なし) (比較例 2)

曲線 2 60 % 熱間強加工後に熱履歴 (接触処理と同一温度同一時間) (比較例 1)

曲線 3 焼結体に接触処理 (比較例 3)

曲線 4 20 % 熱間強加工後に接触処理 (実施例 2)

曲線 5 40 % 熱間強加工後に接触処理 (実施例 3)

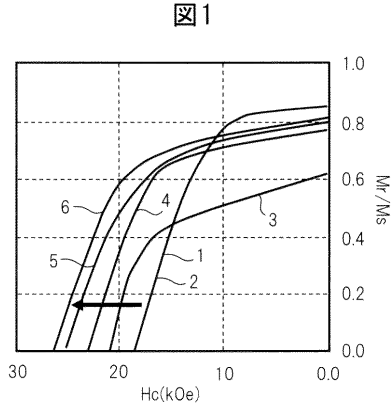
曲線 6 60 % 熱間強加工後に接触処理 (実施例 1)

1 異方化成型体

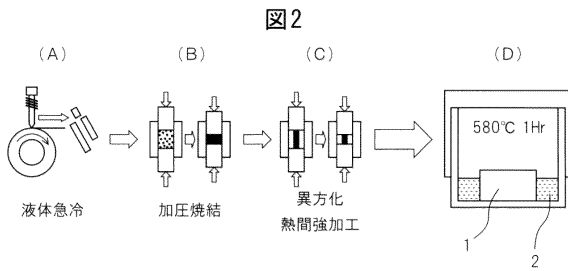
2 NdCu 合金液相

30

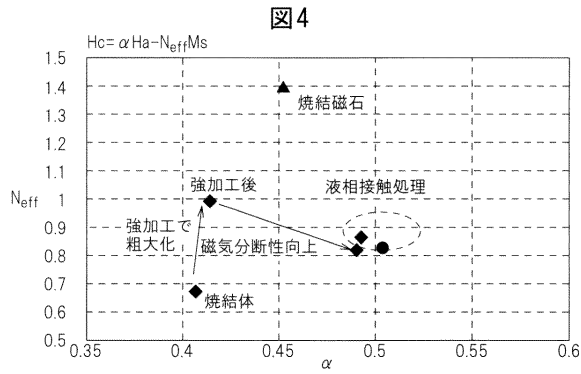
【 図 1 】



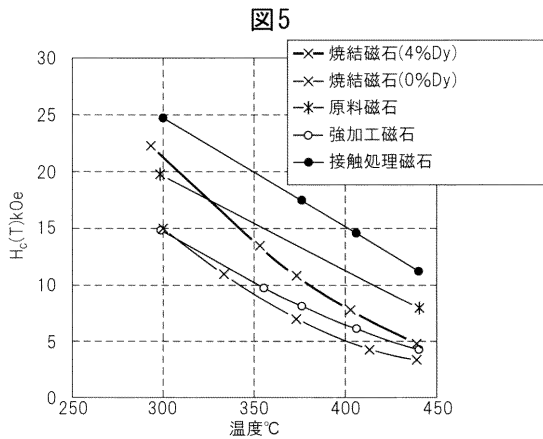
【 図 2 】



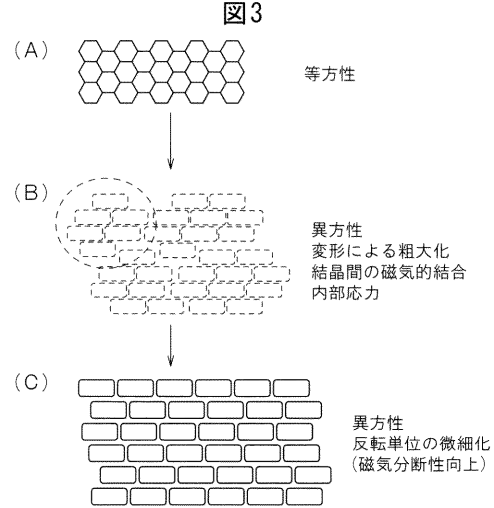
【 図 4 】



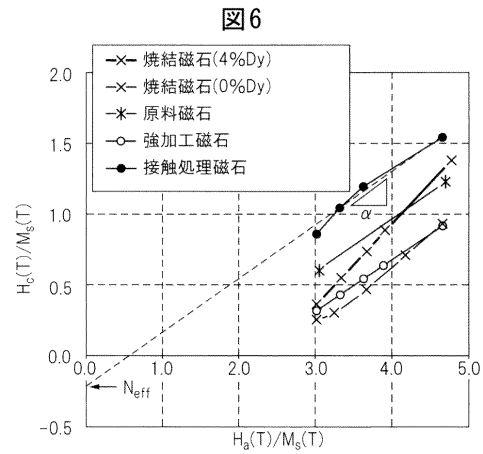
【 図 5 】



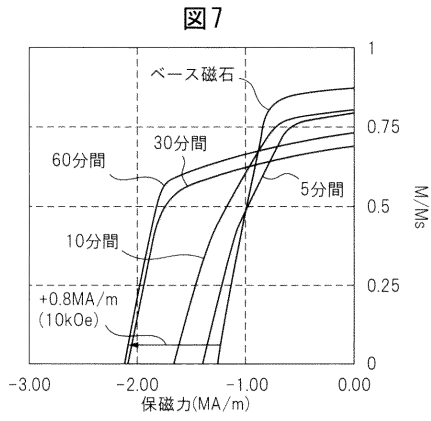
【 図 3 】



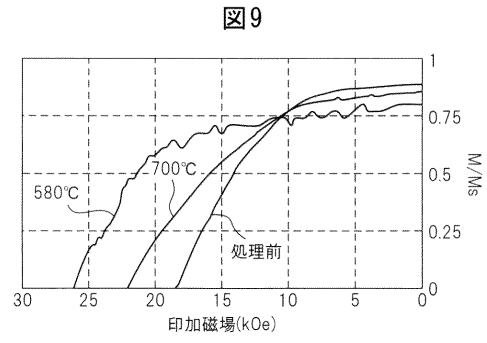
【 図 6 】



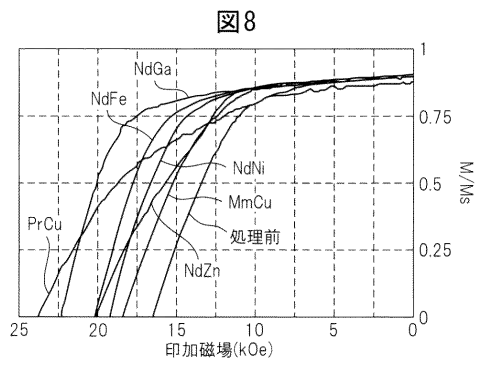
【 図 7 】



【 図 9 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
 C 2 2 C 33/02 (2006.01) C 2 2 C 33/02 K
 C 2 2 C 38/00 (2006.01) C 2 2 C 38/00 3 0 3 D

- (72)発明者 庄司 哲也
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 宮本 典孝
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 大村 真也
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 一期崎 大輔
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 山本 武士
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 高橋 克

- (56)参考文献 特開2010-114200(JP,A)
 特開2002-057015(JP,A)
 特開平07-283016(JP,A)
 特開平03-080508(JP,A)
 特開平02-047815(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01F 41/02
 H01F 1/057
 H01F 1/08
 B22F 1/00
 C22C 28/00
 C22C 33/02
 C22C 38/00