

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5742813号  
(P5742813)

(45) 発行日 平成27年7月1日(2015.7.1)

(24) 登録日 平成27年5月15日(2015.5.15)

(51) Int. Cl.		F 1			
HO 1 F	41/02	(2006.01)	HO 1 F	41/02	G
HO 1 F	1/08	(2006.01)	HO 1 F	1/08	A
HO 1 F	1/057	(2006.01)	HO 1 F	1/04	H

請求項の数 1 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2012-226801 (P2012-226801)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社
(22) 出願日	平成24年10月12日(2012.10.12)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(65) 公開番号	特開2013-175705 (P2013-175705A)	(74) 代理人	100091096 弁理士 平木 祐輔
(43) 公開日	平成25年9月5日(2013.9.5)		
審査請求日	平成26年2月17日(2014.2.17)	(74) 代理人	100105463 弁理士 関谷 三男
(31) 優先権主張番号	特願2012-14275 (P2012-14275)	(74) 代理人	100129861 弁理士 石川 滝治
(32) 優先日	平成24年1月26日(2012.1.26)	(72) 発明者	芳賀 一昭 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	官本 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

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】

希土類磁石材料となる粉末であって、RE-Fe-B系の主相（RE:Nd、Prの少なくとも一種）と、該主相の周りにあるRE-X合金（X:金属元素）の粒界相からなる粉末を加圧成形して成形体を製造する第1のステップ、

NdとPrを含む共晶もしくはNd、Prリッチな過共晶組成の合金からなる、Nd-Pr-Cu合金、Nd-Pr-Al合金のいずれか一種を改質合金として前記成形体に接触させ、480～580の範囲で熱処理して改質合金の融液を成形体に拡散浸透させて希土類磁石を製造する第2のステップからなる希土類磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、希土類磁石の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ランタノイド等の希土類元素を用いた希土類磁石は永久磁石とも称され、その用途は、ハードディスクやMRIを構成するモータのほか、ハイブリッド車や電気自動車等の駆動用モータなどに用いられている。

【0003】

この希土類磁石の磁石性能の指標として残留磁化（残留磁束密度）と保磁力を挙げるこ

とができるが、モータの小型化や高電流密度化による発熱量の増大に対し、使用される希土類磁石にも耐熱性に対する要求は一層高まっており、高温使用下で磁石の保磁力を如何に保持できるかが当該技術分野での重要な研究課題の一つとなっている。車両駆動用モータに多用される希土類磁石の一つであるNd-Fe-B系磁石を取り挙げると、結晶粒の微細化を図ることやNd量の多い組成合金を用いること、保磁力性能の高いDy、Tbといった重希土類元素を添加することなどによってその保磁力を増大させる試みがおこなわれている。

#### 【0004】

保磁力性能を高める重希土類元素の中でもその使用量の多いDyを取り上げると、その埋蔵量は少なく、高価な素材である。そのため、Dy量を減らしながら保磁力性能を保証するDyレス磁石や、Dyを一切使用せずに保磁力性能を保証するDyフリー磁石の開発が我が国において国家を挙げた重要な開発課題の一つとなっている。

10

#### 【0005】

希土類磁石の製造方法の一例を概説すると、たとえばNd-Fe-B系の金属溶湯を急冷凝固して得られた微粉末を加圧成形しながら成形体とし、この成形体に磁氣的異方性を付与するべく熱間塑性加工を施して希土類磁石前駆体（配向磁石）を製造し、この希土類磁石前駆体に対し、その保磁力を高める改質合金を拡散浸透させて希土類磁石を製造する方法が一般に適用されている。

#### 【0006】

ここで、保磁力性能の高い重希土類元素を種々の方法で付与することでナノ結晶磁石からなる希土類磁石を製造する方法が特許文献1, 2に開示されている。

20

#### 【0007】

特許文献1に開示の製造方法は、熱間塑性加工された成形体に対し、Dy、Tbの少なくとも一方を含む蒸発材料を蒸発させ、成形体の表面から粒界拡散させる製造方法である。

#### 【0008】

この製造方法では、蒸発材料を蒸発させる工程において850~1050 程度の高温処理を要件としており、この温度範囲は、残留磁束密度の向上と結晶粒成長が速すぎるのを抑制することから規定されたものとしている。

#### 【0009】

しかしながら、850~1050 程度の温度範囲で熱処理をおこなうと結晶粒が粗大化してしまい、その結果として保磁力が低下する可能性が高くなる。すなわち、Dy、Tbを粒界拡散させていながらも、結果として保磁力を十分に高めることができないことになってしまう。

30

#### 【0010】

一方、特許文献2には、希土類磁石の表面に、Dy、Tb、Hoの少なくとも一種の元素、もしくは、これらとCu、Al、Ga、Ge、Sn、In、Si、P、Coの少なくとも一種の元素の合金を接触させ、結晶粒径が1 $\mu$ mを超えないように熱処理して粒界拡散させる製造方法が開示されている。

#### 【0011】

ここで、特許文献2では、熱処理の際の温度が500~800 の範囲の場合にDy等の結晶粒界相への拡散効果と熱処理による結晶粒の粗大化抑制効果のバランスに優れ、高保磁力の希土類磁石が得やすくなるとしている。そして、その種々の実施例は、Dy-Cu合金を使用して500~900 で熱処理するものが開示されているが、種々の実施例の中でも代表的な85Dy-15Cu合金の融点は1100 程度であることから、この金属溶湯を拡散浸透しようとする1000 程度以上の高温処理を要し、結果として結晶粒の粗大化を抑制できない。

40

#### 【0012】

このような種々の状況（Dy等の価格の高騰、高融点の重希土類元素を含む改質合金を粒界相へ拡散させる際の高温雰囲気下における結晶粒の粗大化など）に鑑み、本発明者等は、Dy、Tbといった重希土類金属を使用しない改質合金（改質相）を使用し、比較的低温な条件下において改質合金の融液を拡散浸透させることにより、希土類磁石の保磁力、特に高温雰囲気下における保磁力が高い希土類磁石の製造方法の発案に至っている。

50

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0013】

【特許文献1】特開2011-035001号公報

【特許文献2】特開2010-114200号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0014】

本発明は上記する問題に鑑みてなされたものであり、Dy、Tbといった重希土類金属を使用することなく、従来の希土類磁石の製造方法に比して低温で保磁力（特に高温雰囲気下における保磁力）を高める改質合金を拡散浸透させることができ、もって、可及的安価に保磁力の高い希土類磁石を製造することのできる製造方法を提供することを目的とする。

10

## 【課題を解決するための手段】

## 【0015】

前記目的を達成すべく、本発明による希土類磁石の製造方法は、希土類磁石材料となる粉末であって、RE-Fe-B系の主相（RE:Nd、Prの少なくとも一種）と、該主相の周りにあるRE-X合金（X:金属元素）の粒界相からなる粉末を加圧成形して成形体を製造する第1のステップ、共晶もしくはRLリッチの過共晶組成のRL-M合金（RL:軽希土類元素の一種もしくは二種以上、M:遷移元素もしくは典型金属元素の一種もしくは二種以上で重希土類元素を含まない）からなる改質合金を前記成形体に接触させ、熱処理して改質合金の融液を成形体に拡散浸透させて希土類磁石を製造する第2のステップからなるものである。

20

## 【0016】

本発明の希土類磁石の製造方法は、Dy、Tbといった重希土類金属を使用せずに、融点の低い共晶もしくはRLリッチの過共晶組成のRL-M合金（RL:軽希土類元素の一種もしくは二種以上、M:遷移元素もしくは典型金属元素の一種もしくは二種以上で重希土類元素を含まない）からなる改質合金を使用してこれを拡散浸透させることにより、その保磁力、特に高温雰囲気下（たとえば150~200℃）における保磁力が高く、磁化も比較的高い希土類磁石を製造することのできる方法である。なお、このRL-M合金としては、RE-Y合金（Y:金属元素であって重希土類元素を含まない）、すなわち、Nd、Prの少なくとも一種を含む合金を使用するのが好ましい。

30

## 【0017】

本発明の製造方法が製造対象とする希土類磁石には、組織を構成する主相（結晶粒）の粒径が200nm以下程度のナノ結晶磁石は勿論のこと、粒径が300nm以上のもの、さらには粒径が1μm以上の焼結磁石や樹脂バインダーで結晶粒が結合されたボンド磁石などが包含されるが、中でも、700℃以下の比較的低い融点を有する改質合金にて粒界相の改質がおこなわれ、そのために結晶粒の粗大化が問題とならない点で、融点の高い重希土類金属を含む改質合金を使用する従来の製造方法の際に結晶粒の粗大化が問題となっていたナノ結晶磁石に対して好適なものである。

## 【0018】

まず、液体急冷にて微細な結晶粒である急冷薄帯（急冷リボン）を製作し、これを粗粉碎等して希土類磁石用の磁粉を製作し、この磁粉をたとえばダイス内に充填してパンチで加圧しながら焼結してパルク化を図り、ナノ結晶組織のRE-Fe-B系の主相（RE:Nd、Prの少なくとも一種で、より具体的にはNd、Pr、Nd-Prのいずれか一種もしくは二種以上）と、該主相の周りにあるRE-X合金（X:金属元素）の粒界相からなる、等方性の成形体を得る（第1のステップ）。

40

## 【0019】

この成形体において、その粒界相を構成するRE-X合金は、主相成分によっても相違するものの、REがNdの場合には、Ndと、Co、Fe、Ga等のうちの少なくとも一種以上の合金からなり、たとえば、Nd-Co、Nd-Fe、Nd-Ga、Nd-Co-Fe、Nd-Co-Fe-Gaのうちのいずれか一種、もしくはこれらの二種以上が混在したものであって、Ndリッチな状態となっている。なお

50

、REがPrの場合には、Nd同様にPrリッチな状態となっている。

【0020】

次に、共晶もしくはREリッチの過共晶組成のRE-Y合金（Y:金属元素であって重希土類元素を含まない）からなる改質合金を成形体に接触させ、改質合金の融点以上の温度で熱処理してその融液を成形体の表面から拡散浸透させることにより、粒界相内にRE-Y合金の融液が吸込まれ、成形体内部が組織変化を起こしながら保磁力が高められた希土類磁石が製造される。なお、成形体に改質合金を接触させるに当たり、改質合金を所望形状および寸法のチップや塊に加工したものを成形体に接触させることができる。

【0021】

なお、RE-Yの共晶組成の場合、主相のFeと置換するY元素量が多いために主相の磁気特性を低下させてしまうこと、および、Y元素よりもREの方が主相と相性が良いために磁気特性に悪影響を与える歪み等を抑えるべく、REリッチな方が好ましいことより、Y元素の少ない過共晶組成の方が改質効果が高い。

10

【0022】

なお、前記第2のステップでは、第1のステップで製造された成形体に異方性を与える熱間塑性加工を施した後に、前記改質合金を熱間塑性加工後の成形体に部分的に接触させる方法であってもよく、この場合には、保磁力性能のみならず磁化性能にも優れた希土類磁石を製造することができる。

【0023】

ここで、共晶から希土類リッチの過共晶組成の改質合金として、Nd-Cu合金、Nd-Al合金、Pr-Cu合金、Pr-Al合金、Nd-Pr-Cu合金、Nd-Pr-Al合金のいずれか一種を使用するのが好ましく、中でも、三元系のNd-Pr-Cu合金、Nd-Pr-Al合金が好ましい。

20

【0024】

Nd-Cu合金を取り上げると、共晶からNdリッチの過共晶組成のNd-Cu合金の組成として、70at%Nd-30at%Cu、80at%Nd-20at%Cu、90at%Nd-10at%Cu、95at%Nd-5at%Cuなどを挙げることができる。

【0025】

Nd-Cu合金の融点は520 程度、Pr-Cu合金の融点は480 程度、Nd-Al合金の融点は640 程度、Pr-Al合金の融点は650 程度であり、いずれもナノ結晶磁石を構成する結晶粒の粗大化を齎す700 ~1000 を大きく下回っている。

30

【0026】

ここで、たとえばNd-Cu合金とPr-Cu合金を比較した場合に、粒界相との反応性や粒界拡散速度の速さなどの観点から、改質合金としてPr-Cu合金を使用するのがより好ましい。

【0027】

成形体に改質合金を接触させ、熱処理してその融液を拡散浸透させるに当たり、この融液は成形体を構成する磁性粉末の界面を通過して磁性粉末内部に浸透し、磁性粉末を構成する粒界相を浸透し、粒界相にてその改質効果を発揮する。この際に、Nd-Cu合金は融点以上で、磁性粉末中のNdリッチな相（磁性粉末の界面や磁性粉末内の粒界相に存在）と反応しながら進入していく。この改質反応を磁性粉末（磁石）の表面から遠い中心部で起こすためには、適正な熱処理温度であるたとえば560 ~580 程度で長時間保持するか、適正な熱処理温度よりも高い温度で熱処理をおこなう必要がある。たとえば580 で熱処理すると、主相の一部のFe成分が粒界相に溶出して保磁力が低下し得るといった問題があるため、それよりも高温での熱処理の場合にはこの問題が一層顕著になる。なお、この主相の一部であるFe成分の溶出は粒界相のFe濃度を増加させるため、保磁力の低下に直結する。

40

【0028】

この点に鑑み、Nd-Cu合金に比してPr-Cu合金をはじめとするPr基を有する低融点合金は粒界相との反応性がより一層良好であり、拡散浸透速度も一層速いことから、上記課題を効果的に解消できるものである。すなわち、改質合金が低融点化することで熱処理温度を低温化することができ、主相の溶出を抑止しながら改質合金の粒界拡散をおこなうことができ、高保磁力の希土類磁石を製造することができる。

50

## 【0029】

また、拡散浸透速度に関しては、拡散対象の磁性粉末がその内部に有するPr元素の含有量が極めて少ないことから、改質合金にPr-Cu合金等を使用した場合のPrの濃度勾配は大きく、したがってその拡散浸透速度は速くなる。これに対し、Nd-Cu合金を使用した場合には磁性粉末内に多量のNd元素が存在しているためにNdの濃度勾配が小さく、したがって拡散浸透速度が相対的に遅くなるのが拡散浸透速度の異なる理由である。

## 【0030】

本発明者等の検証によれば、改質合金としてPr基を有する合金を使用するに当たり、この改質合金を熱処理する温度が480~580の範囲の場合に、拡散浸透距離が長くなり、これに伴ってより一層高い保磁力の希土類磁石が得られることが実証されている。なお、温度は低いほど母材のダメージが少ない、すなわち、主相から粒界相へ溶け出すFeの量が少なく、保磁力の低下が少なくなるとともに結晶粒の成長も少ない。しかし、温度が低いと改質効果が発現するまでの時間を要することになる。そのため、これらの要素を総合的に勘案して実用的な温度を設定するのがよい。具体的には、580以下もしくは580未満、もしくは480~560に設定することができる。

10

## 【0031】

さらに、Nd-Pr-Cu合金とNd-Cu合金およびPr-Cu合金を比較してみるに、後述するようにKronmullerの式で保磁力を整理した場合に、改質にともない、Nd-Cu合金とPr-Cu合金は $N_{ff}$ 値もしくは値のいずれか一方が変化して高温保磁力が高まるのに対し、Nd-Pr-Cu合金は双方の値が変化して高温保磁力が高まる。その結果、同じ改質合金量で比較した場合にはNd-Pr-Cu合金の方が改質効果が高くなることから、Nd-Pr-Cu合金に代表されるNd-Pr-Y合金(Y:金属元素であって重希土類元素を含まない)を用いるのが好ましい。このように、本発明による希土類磁石の製造方法は、Dy、Tbといった重希土類金属を含まない比較的融点の低い改質合金であって、しかも共晶もしくは希土類元素リッチの過共晶組成の改質合金を粒界相に拡散浸透させるといった新規な技術思想に立脚した製造方法により、たとえば希土類磁石がナノ結晶磁石の場合にはナノ結晶粒の粗大化を抑制しながら、改質された粒界相にて結晶粒間が磁氣的に分断され、保磁力性能の高い希土類磁石を得ることができる。

20

## 【発明の効果】

## 【0032】

以上の説明から理解できるように、本発明の希土類磁石の製造方法によれば、Dy、Tbといった重希土類金属を使用せずに、融点の低い共晶もしくは希土類元素リッチの過共晶組成の改質合金を使用してこれを拡散浸透させることにより、製造コスト(材料コスト)を安価にしながら、その粒界相内への拡散浸透が促進され、保磁力、特に高温雰囲気下(たとえば150~200)における保磁力の高い希土類磁石を製造することができる。

30

## 【図面の簡単な説明】

## 【0033】

【図1】(a)、(b)の順で本発明の希土類磁石の製造方法の第1のステップを説明した模式図である。

【図2】図1bで示す成形体のミクロ構造を説明した図である。

40

【図3】製造方法の第2のステップを説明した図である。

【図4】図3の希土類磁石前駆体のミクロ構造を説明した図である。

【図5】図3に続いて第2のステップを説明した図である。

【図6】(a)はNd-Cuの状態図であって本発明の製造方法で適用されるNd範囲を示した図であり、(b)はPr-Cuの状態図であって本発明の製造方法で適用されるPr範囲を示した図である。

【図7】製造された希土類磁石のミクロ構造を説明した図である。

【図8】第2のステップにおける熱処理時間と製造される希土類磁石の保磁力の関係を求めた実験結果を示す図である。

【図9】Pr基を有する改質合金による改質効果を検証する実験に関し、(a)はテストピ

50

ースの模式図であり、(b)はテストピースの表面からの改質合金を形成するCu元素の浸透距離とCu濃度の関係を示した図である。

【図10】参考例と実施例の浸透距離の測定結果を示した図である。

【図11】参考例と実施例の保磁力の測定結果を示した図である。

【図12】(a)は参考例と実施例で種々の熱処理温度ごとの保磁力の測定結果を示した図であり、(b)は主相の溶出の根拠を示す測定結果を示した図である。

【図13】(a)は参考例と実施例の改質合金の厚みを変化させた際の保磁力の測定結果を示した図であり、(b)は参考例と実施例の改質合金の厚みを変化させた際の粒界相中のFe濃度の測定結果を示した図である。

【図14】改質合金による改質効果を検証する実験結果を示した図であり、参考例と実施例の23 保磁力の結果を示した図である。

【図15】改質合金による改質効果を検証する実験結果を示した図であり、参考例と実施例の160 保磁力の結果を示した図である。

【図16】図14, 15の参考例と実施例の保磁力をKronmullerの式で整理した図である。

【図17】改質合金の改質量と改質効果を検証する実験結果を示した図であり、参考例と実施例の160 保磁力の結果を示した図である。

【図18】図17の参考例と実施例の保磁力をKronmullerの式で整理した図である。

【発明を実施するための形態】

【0034】

以下、図面を参照して本発明の希土類磁石の製造方法の実施の形態を説明する。なお、図示例はナノ結晶磁石である希土類磁石の製造方法を説明したものであるが、本発明の希土類磁石の製造方法はナノ結晶磁石の製造に限定されるものではなく、結晶粒の相対的に大きな焼結磁石等の製造に適用できることは勿論のことである。また、本発明は、第1のステップで製造された成形体に対し、熱間塑性加工を施すことなく、所望部位に部分的に改質合金の融液を拡散浸透させて保磁力分布を有する希土類磁石を製造する方法であってもよい。

【0035】

(希土類磁石の製造方法)

図1 a、bはその順で本発明の希土類磁石の製造方法の第1のステップを説明した模式図であり、図3、図5はその順で製造方法の第2のステップを説明した図である。また、図2は図1 bで示す成形体のミクロ構造を説明した図であり、図4は図3の希土類磁石前駆体のミクロ構造を説明した図である。さらに、図7は製造された希土類磁石のミクロ構造を説明した図である。

【0036】

図1 aで示すように、たとえば50kPa以下に減圧したArガス雰囲気の不図示の炉中で、単ロールによるメルトスピニング法により、合金インゴットを高周波溶解し、希土類磁石を与える組成の溶湯を銅ロールRに噴射して急冷薄帯B(急冷リボン)を製作し、これを粗粉碎する。

【0037】

粗粉碎された急冷薄帯Bを図1 bで示すように超硬ダイスDとこの中空内を摺動する超硬パンチPで画成されたキャビティ内に充填し、超硬パンチPで加圧しながら(X方向)加圧方向に電流を流して通電加熱することにより、ナノ結晶組織のNd-Fe-B系の主相(50nm~200nm程度の結晶粒径)と、主相の周りにあるNd-X合金(X:金属元素)の粒界相からなる成形体Sを製作する(第1のステップ)。

【0038】

ここで、粒界相を構成するNd-X合金は、Ndと、Co、Fe、Ga等のうちの少なくとも1種以上の合金からなり、たとえば、Nd-Co、Nd-Fe、Nd-Ga、Nd-Co-Fe、Nd-Co-Fe-Gaのうちのいずれか一種、もしくはこれらの二種以上が混在したものであって、Ndリッチな状態となっている。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 9 】

図2で示すように、成形体Sはナノ結晶粒MP（主相）間を粒界相BPが充満する等方性の結晶組織を呈している。

## 【 0 0 4 0 】

そこで、この成形体Sに異方性を与えるべく、第2のステップとして、図3で示すように成形体Sの長手方向（図1bでは水平方向が長手方向）の端面に超硬パンチPを当接させ、超硬パンチPで加圧しながら（X方向）熱間塑性加工を施すことにより、図4で示すように異方性のナノ結晶粒MPを有する結晶組織の希土類磁石前駆体Cが製作される。

## 【 0 0 4 1 】

なお、熱間塑性加工による加工度（圧縮率）が大きい場合、たとえば圧縮率が10%程度以上の場合を、熱間強加工もしくは単に強加工と称することができる。

10

## 【 0 0 4 2 】

図4で示す希土類磁石前駆体Cの結晶組織において、ナノ結晶粒MPは扁平形状をなし、異方軸とほぼ平行な界面は湾曲したり屈曲している。

## 【 0 0 4 3 】

次に、図5で示すように、製作された希土類磁石前駆体Cをヒータ内蔵の高温炉H内に收容し、改質合金の塊Mを希土類磁石前駆体Cの上下に配して双方を接触させ、炉内を高温雰囲気とする。

## 【 0 0 4 4 】

ここで、改質合金Mとしては、重希土類元素を含まないRE-Y合金（RE: Nd、Prの少なくとも一種、Y: 遷移金属元素）を使用する。遷移金属元素Yとしては、Cu、Alのうちのいずれか一種を適用し、したがって、RE-Y合金としては、Nd-Cu合金、Nd-Al合金、Pr-Cu合金、Pr-Al合金のいずれか一種を使用する。

20

## 【 0 0 4 5 】

RE-Y合金として上記例示の合金を使用した場合、Nd-Cu合金の共晶点は520、Pr-Cu合金の共晶点は480、Nd-Al合金の共晶点は640、Pr-Al合金の共晶点は650であり、いずれも700以下の低融点である。

## 【 0 0 4 6 】

改質合金MとしてNd-Cu合金を使用する場合は、その共晶点が520であることから、したがって、高温炉H内を520程度かそれ以上の温度雰囲気下（たとえば600程度）とすることで改質合金であるNd-Cu合金が溶融する。

30

## 【 0 0 4 7 】

溶融したNd-Cu合金の融液が粒界相BP内に拡散浸透していき、Nd-Co、Nd-Fe、Nd-Ga、Nd-Co-Fe、Nd-Co-Fe-Gaやこれらが混在した粒界相の一部もしくは全部がNd-Cu合金で改質された粒界相が形成される。

## 【 0 0 4 8 】

改質合金MとしてNd-Al合金を使用する場合は、その融点が640~650であることから、したがって、640~650の温度雰囲気下とすることでNd-Al合金を溶融させてその融液を粒界相内に拡散浸透させることができ、Nd-Co、Nd-Fe、Nd-Ga、Nd-Co-Fe、Nd-Co-Fe-Gaやこれらが混在した粒界相の一部もしくは全部がNd-Al合金で改質された粒界相が形成される。

40

## 【 0 0 4 9 】

このように700以下の低融点の改質合金の塊Mを使用して低温で溶融させることにより、たとえばナノ結晶磁石の場合に800程度以上の高温雰囲気下に置かれた際に問題となる結晶粒の粗大化の問題は生じ得ない。

## 【 0 0 5 0 】

また、本製造方法では、Nd-Cu合金、Nd-Al合金、Pr-Cu合金、Pr-Al合金において、希土類元素であるNdやPrが共晶から希土類リッチの過共晶組成の改質合金Mを使用するものである。ここで、図6aには、Nd-Cu合金の状態図を、図6bにはPr-Cu合金の状態図をそれぞれ示している。

50

## 【 0 0 5 1 】

Nd-Cu合金の場合には、Ndの含有割合が70at%以上の共晶もしくは過共晶組成の改質合金を使用（同図において、熱処理温度：600 とNdの含有割合が70at%以上で98at%以下の範囲で囲まれたハッチが付された範囲）する。

## 【 0 0 5 2 】

また、Pr-Cu合金の場合には、Prの含有割合が68at%以上の共晶もしくは過共晶組成の改質合金を使用（同図において、熱処理温度：600 とPrの含有割合が68at%以上で98at%以下の範囲で囲まれたハッチが付された範囲）する。

## 【 0 0 5 3 】

上記する共晶もしくは希土類リッチの過共晶組成であるNd-Cu合金、Nd-Al合金、Pr-Cu合金、Pr-Al合金のいずれかを使用し、600 以上700 以下の温度で所定時間熱処理をおこなうことにより、図7で示すように、粒界相B PがNdもしくはPrリッチな組成に改質された希土類磁石R Mが製造される（第2のステップ）。

## 【 0 0 5 4 】

同図で示すように、改質合金Mによる改質が十分に進んだ段階では異方軸とほぼ平行な界面（特定の面）が形成される。このように上記する製造方法によって得られる本発明の希土類磁石R Mは、成形体Sに異方性を付与するための熱間塑性加工を施して得られる希土類磁石前駆体Cに対して、700 以下の低融点の改質合金の融液を粒界相内に拡散浸透させることにより、熱間塑性加工によって生じた残留歪みが改質合金の融液と接触することで除去され、さらに結晶粒の微細化と、結晶粒間の磁気分断が促進することによってその保磁力が向上する。特に、共晶もしくは希土類リッチの過共晶組成である低融点の改質合金を使用することで、当該希土類元素由来の粒界相が良好に形成されることとなり、このことによって高い保磁力向上を図ることが可能となる。

## 【 0 0 5 5 】

[熱処理時間と製造される希土類磁石の保磁力の関係を求めた実験とその結果]

本発明者等は、共晶もしくは希土類リッチの過共晶組成のNd-Cu合金とPr-Cu合金を使用し、希土類元素の組成比を種々変化させながら本発明の製造方法にて希土類磁石（実施例）を製作した。ここで、実施例1で使用した改質合金は70at%Nd-30at%Cu、実施例2で使用した改質合金は80at%Nd-20at%Cu、実施例3で使用した改質合金は90at%Nd-10at%Cu、実施例4で使用した改質合金は95at%Nd-5at%Cu、実施例5で使用した改質合金は90at%Pr-10at%Cuである。一方、希土類が垂共晶組成のNd-Cu合金（60at%Nd-40at%Cu）を使用して比較例となる希土類磁石を製作した。

## 【 0 0 5 6 】

希土類磁石の製作に当たり、希土類磁石全体に対する改質合金の割合を5～10mass%に調整し、熱処理温度を600～700 の範囲として真空雰囲気下（ $1.3 \times 10^{-3}$ Pa未満）で熱処理をおこない、熱処理時間を1～5時間の範囲で変化させながら各実施例と比較例の希土類磁石を製作し、それらの保磁力を振動試料型磁力計（VSM）にて測定した。各実施例および比較例の条件と保磁力測定結果の一部を以下の表1に示し、全試験体の保磁力測定結果を図8に示している。

## 【 0 0 5 7 】

10

20

30

40



【表 1】

	組成比	改質合金の割合 (mass%)	熱処理時の温度 (°C)	熱処理時間 (分)	保磁力 (kOe)
実施例 1	70at%Nd-30at%Cu	10	600	60	22.9
				120	21.9
				240	22.7
実施例 2	80at%Nd-20at%Cu	10	625	120	23.4
			650		20.5
実施例 3	90at%Nd-10at%Cu	10	650	120	20.0
実施例 4	95at%Nd-5at%Cu	10	600	300	21.0
実施例 5	90at%Pr-10at%Cu	10	600	300	21.5
比較例	60at%Nd-40at%Cu	10	650	120	17.9
		5			16.9

なお、表 1 中の保磁力の値に79.6を乗じることでSI単位の (kA/m) に換算。

## 【 0 0 5 8 】

表 1 および図 8 より、比較例の保磁力が改質合金を粒界拡散させる前の15kOeから18kOe未満までの保磁力向上に留まっているのに対して、実施例1~5はいずれも20kOe以上の高い保磁力まで保磁力を向上できることが実証されている。これは、熱処理の際の温度条件や処理時間が好ましいことのほかに、希土類リッチの過共晶組成の改質合金を使用することで当該希土類元素由来の粒界相が良好に形成されるためであると考えられる。

## 【 0 0 5 9 】

[Pr基を有する改質合金による改質効果を検証する実験とその結果]

本発明者等は、以下の方法で実施例6~8と参考例1~3の希土類磁石(テストピース)を作成し、使用する改質合金の中でもPr基を有する改質合金による改質効果を検証する実験をおこなった。

## 【 0 0 6 0 】

(実施例6)

以下、順にテストピースの製作方法を説明する。

(1) 希土類合金原料(合金組成は、at%で、29.8Nd-0.2Pr-4Co-0.9B-0.6Ga-bal.Fe)を所定量配合し、Arガス雰囲気中で溶解させた後、その溶湯をオリフィスからCrメッキを施したCu製の回転ロールに射出して急冷し、合金薄片を製作した。

## 【 0 0 6 1 】

10

20

30

40

50

(2) 上記希土類合金粉末8.4gを、10×40mmの容積の超硬ダイスと超硬パンチから構成される成形型に収容して封止した。

【0062】

(3) 成形型をチャンパーにセットし、チャンパー内を $10^{-2}$ Paに減圧し、400MPaを負荷し、すぐに高周波コイルで650℃まで加熱しながらプレス加工した。プレス加工後に60秒保持し、成形型から成形体(パルク体)を取り出した。この成形体の高さは14mmであった。

【0063】

(4) 次に、別途用意した外径12.5mm、内径10mm、高さ14mmの無酸素銅のリングを成形体に嵌め込み、加熱温度を750℃、加工率を75%、歪速度を7.0/sで熱間塑性加工をおこなった。なお、パンチ面にはBN潤滑離型剤を塗布しておいた。

【0064】

(5) 熱間塑性加工された試料から、サイズ4.0×4.0×2.0mmのサンプルを切り出し、熱処理に使用する試料とした。

【0065】

(6) 次に、熱処理の際に使用する改質合金に関し、組成が70Pr30Cu、80Pr20Cu、90Pr10Cu、40Nd40Pr20Cuの4種の改質合金(いずれもat%)で、サイズ4.0×4.0×0.1mmのサンプルを切り出し、表面の酸化膜をやすり等で除去した。

【0066】

(7) 上記(5)、(6)で製作した試料をTi製のケース内に(6)で製作した試料、(5)で製作した試料の順に収容した。

【0067】

(8) ケースを減圧雰囲気もしくは不活性ガス雰囲気にて580℃で165分熱処理をおこない、改質合金を成形体に拡散浸透させて希土類磁石のテストピースを製作した。

【0068】

(9) (8)で製作されたテストピースをパルス磁気測定機、振動型磁力測定機にて磁気特性評価を実施した。

【0069】

(参考例1)

参考例1の製作方法は、上記する実施例6の製作方法のうち、(6)で記載の改質合金に代えて、組成が70Nd30Cu、80Nd20Cu、90Nd10Cu、95Nd5Cuの4種の改質合金を使用し、その他の製作方法は実施例6と同様とした。

【0070】

(実施例7)

実施例7の製作方法は、実施例6の製作方法のうち、(6)で記載の改質合金を70Pr30Cu、80Pr20Cu、90Pr10Cuの三種とし、(8)で記載の温度条件を460℃、480℃、540℃、580℃、620℃でそれぞれ165分熱処理をおこない、その他の製作方法は実施例6と同様とした。

【0071】

(参考例2)

参考例2の製作方法は、(6)で記載の改質合金を70Nd30Cu、80Nd20Cu、90Nd10Cuの三種とし、(8)で記載の温度条件を540℃、580℃、620℃でそれぞれ165分熱処理をおこない、その他の製作方法は実施例6と同様とした。

【0072】

(実施例8)

実施例8の製作方法は、実施例6の製作方法のうち、(6)で記載の改質合金を90Pr10Cuの一種とし、(8)で記載の温度条件を540℃、580℃でそれぞれ165分熱処理をおこない、その他の製作方法は実施例6と同様とした。

【0073】

(参考例3)

参考例3の製作方法は、実施例8の製作方法のうち、(6)で記載の改質合金を90Nd10Cu

10

20

30

40

50

に代え、サイズ4.0×4.0×0.1mmのサンプルと4、サイズ4.0×4.0×0.3mmのサンプル（前者サンプルの3倍の改質量）とし、（8）で記載の温度条件を580 でそれぞれ165分熱処理をおこない、その他の製作方法は実施例8と同様とした。

【0074】

（効果確認結果その1）

Cu元素分析をおこなうテストピースの模式図を図9 aに示し、テストピースの表面からの改質合金を形成するCu元素の浸透距離とCu濃度の関係を図9 bに示す。さらに、参考例1と実施例6の浸透距離の測定結果を図10に示し、双方の保磁力の測定結果を図11に示す。

【0075】

図11より、改質合金としてPr-Cu合金を使用した方が保磁力が高くなることが確認できた。この傾向は、図10で示す改質合金の浸透距離が大きく影響しており、図10と図11の結果には相関がある。

【0076】

この改質合金の浸透距離と濃度に関しては、合金成分であるCu元素の濃度を改質面から元素分析することで把握できる。各改質合金の浸透距離を示す図10の結果より、浸透距離の長いものは高い保磁力が得られている。特に、Nd-Cu合金はPr-Cu合金に比して拡散浸透速度が遅い、すなわち浸透距離が短いために保磁力が相対的に低くなっているものと推察される。

【0077】

（効果確認結果その2）

図12 aは参考例2と実施例7で種々の熱処理温度ごとの保磁力の測定結果を示した図であり、図12 bは主相の溶出の根拠を示す測定結果を示した図である。

【0078】

580、620の温度条件の場合に比して540の温度条件の場合のテストピースの保磁力が高くなっている。また、540の場合と580の場合の保磁力差を比較するに、Nd-Cu合金を使用したテストピースに比してPr-Cu合金を使用したテストピースの方が保磁力差が大きくなっている。

【0079】

540に対し、580、620で改質処理をおこなったテストピースの保磁力が低くなった理由は、主相を構成するFe成分が溶出して粒界相のFe濃度が増加した結果であると推察される。このことは、図12 bからも確認できる。すなわち、580では保磁力の減少が確認できる一方で540では保磁力の減少が殆どない。

【0080】

また、Pr-Cu合金の方が熱処理温度540における効果が相対的に高くなった理由は、改質合金の融点が影響しているものと推察される。すなわち、Pr-Cu合金の融点は480であり、熱処理温度との差が十分あったために改質合金の完全融解が可能であり、所期量の改質合金が拡散浸透できたものと推察される。それに対し、Nd-Cu合金の融点は520であり、熱処理温度との差が20程度しかなく、改質合金の完全融解が困難である。このことを裏付ける証拠として、熱処理後の試料には改質合金の融け残りが見られた。この不十分な融解によって十分な改質が図られないために、保磁力が相対的に低くなったものと推察される。なお、同様の検証はPr-Cu合金を480以下で熱処理した場合にも確認できた。

【0081】

（効果確認結果その3）

図13 aは参考例3と実施例8で改質合金の厚みを変化させた際の保磁力の測定結果を示した図であり、図13 bは粒界相中のFe濃度の測定結果を示した図である。

【0082】

図13 aより、同じ改質量（厚み）の比較では、Nd-Cu合金に比してPr-Cu合金の方が大きな保磁力が得られた。また、双方で同じ保磁力を得るためには、Nd-Cu合金の厚みの1/3程度のPr-Cu合金でよいことが確認できた。同じ改質量（厚み）の比較でPr-Cu合金の方が

10

20

30

40

50

大きな保磁力が得られた理由は、Nd-Cu合金の場合は磁石中にNdが豊富に存在するために濃度差が小さい一方で、Prは磁石中には微量しか存在しないために濃度差が大きく、Pr元素の濃度勾配が大きくなることに起因する拡散浸透速度の増加が影響しているものと推察される。

【0083】

また、Pr-Cu合金の方が540 の際にNd-Cu合金の1/3の厚み(量)で同等の保磁力が得られた理由は、主相中のFeの溶出を伴うことなく、改質合金による改質をおこなうことができたためであると推察される。なお、Pr-Cu合金のみならず、Nd-Cu合金でも主相からのFeの溶出はないものの、Nd-Cu合金の場合には相対的に拡散浸透が不十分であり、このことが保磁力の相違に繋がっているものと考えられる。

10

【0084】

図13bより、Nd-Cu合金を580 で改質処理した場合に、粒界相中の本来のFe濃度に加えて主相からの溶出によってFe濃度が増加する。この粒界相中のFe濃度を薄めるために、必要な改質合金量が大幅に増加したものと推察される。

【0085】

[NdおよびPrを基とする改質合金による改質効果を検証する実験とその結果]

本発明者等は、以下の方法で実施例と参考例の希土類磁石(テストピース)を作成し、使用する改質合金の中でもNdとPrを両方含む改質合金による改質効果を検証する実験を行った。

【0086】

以下、順にテストピースの製作方法を説明する。

(実施例9)

実施例9の製作方法は、実施例6の製作方法のうち、(6)で記載の改質合金の組成を40Nd40Pr20Cu、20Nd60Pr20Cuの二種とし、その他の製作方法は実施例6と同様とした。

20

【0087】

(参考例4)

参考例4の製作方法は、実施例6の製作方法のうち、(6)で記載の改質合金の組成を80Nd20Cu、80Pr20Cuの二種とし、その他の製作方法は実施例6と同様とした。

【0088】

(実施例10)

実施例10の製作方法は、実施例6の製作方法のうち、(6)で記載の改質合金の組成を40Nd40Pr20Cu、20Nd60Pr20Cuの二種とし、母材重量の2.5mass%、5.0mass%、10.0mass%の重量となる三種類のサイズを切り出した以外は、実施例6と同様とした。

30

【0089】

(参考例5)

参考例5の製作方法は、実施例10の製作方法のうち、(6)で記載の改質合金の組成を80Nd20Cu、80Pr20Cuの二種とし、その他の製作方法は実施例10と同様とした。

【0090】

(効果確認結果その1)

実施例9と参考例4の23 保磁力および160 保磁力について、図14に組成と23 保磁力の関係を示し、図15に組成と160 保持磁力の関係を示す。図14より、23 保磁力は80Pr20Cuが高い結果となった。一方で、図15より、160 保磁力はNd-Pr-Cu三元系合金で高い結果となり、特に40Nd40Pr20Cuが高かった。

40

【0091】

次に、一般に知られているKronmullerの式を以下で示し、この式1を用いて実験結果に基づく希土類磁石の保磁力を整理した。

Hc= Ha - NMs . . . . . (式1)

ここで、Hc:保磁力、 :主相(ナノ結晶粒)間の分断性が寄与する因子、Ha:結晶磁気異方性(主相材料に固有)、N:主相の粒径が寄与する因子、Ms:飽和磁化(主相材料に固有)

50

## 【 0 0 9 2 】

前記の各試験体の実験結果の保磁力を上式で整理したものを図 1 6 に示している。

## 【 0 0 9 3 】

同図で示す座標系は縦軸N, 横軸 からなる座標系であり、各試験体の有する値をプロットしている。結晶粒の微細化と磁氣的分断性の向上にともない、座標の左上の領域にある成形体の状態から、改質合金の融液の液相浸透によって製作される希土類磁石は座標の右下の領域に移行する。図中に160 保磁力の等保磁力線も合わせて記載しているが、値が大きく、N値が小さいほど、希土類磁石の耐熱性が向上することも特定されている。そして改質合金量はいずれの合金でも同じであるが、40Nd40Pr20Cu、20Nd60Pr6020Cuの両合金が高くなっている。従って、NdとPrを両方含む三元合金を用いると、同じ重量で高温保持力を高く保つことができるため効率がよいことが分かる。

10

## 【 0 0 9 4 】

図 1 6 より改質前と改質後の各磁石の 値、N値を比較すると、80Pr20Cuで改質したものはN値はあまり変化せず 値が増大している。また80Nd20Cuで改質したものは逆に 値はあまり変化せずN値が減少している。それに対し、40Nd40Pr20Cu、20Nd60Pr6020Cuで改質したものは、N値が減少するとともに が増大している。このようにいずれも高温保磁力は向上するが、その向上原理は、Nd-Cu、Pr-Cu、Nd-Pr-Cuで異なっている。

## 【 0 0 9 5 】

( 効果確認結果その 2 )

実施例10と参考例5の160 保磁力について、図 1 7 に各改質合金による改質量と160 保磁力の関係を示し、図 1 8 にKronmullerの式で整理した各改質合金による改質量と 値およびN値の関係を示す。160 保磁力は40Nd40Pr20Cuでいずれの改質量の場合も高い結果となった。

20

## 【 0 0 9 6 】

Nd-Pr-Cu三元系合金で高い160 保磁力が得られた理由は、改質処理をすることによって が大きく、かつ $N_{e,ff}$ が小さい(グラフ右下方向)方向に動いたためであると考えられる。その他、二元系合金は改質量を増やしてもどちらか一方の係数のみ改善する結果となっているため、160 保磁力が低い値だったと考えられる。ここで、Pr-Cuを用いた場合に が変化する理由は、磁石主相外周部と改質によって侵入したPrが原子置換を起こすことにより、Haに関する物性値が変化しているためであると考えられる。一方、Nd-Cuを用いた場合は、主相にもともとNd原子がいるために主相との反応が起こることは無い(つまりHaにかかわる物性値は変化しない)。  $N_{e,ff}$ のみが変化する理由は、粒界相にNd原子が優先的に集中することで、強加工によって磁氣的に結合してしまった粒子の分断効果が発現しているためであると考えられる。

30

## 【 0 0 9 7 】

以上、本発明の実施の形態を図面を用いて詳述してきたが、具体的な構成はこの実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲における設計変更等があっても、それらは本発明に含まれるものである。

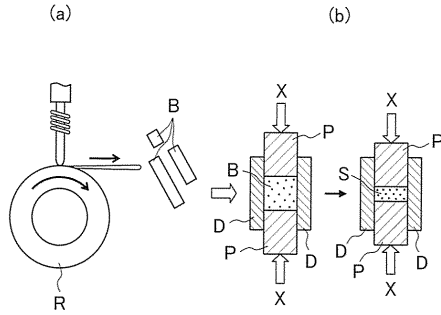
## 【 符号の説明 】

## 【 0 0 9 8 】

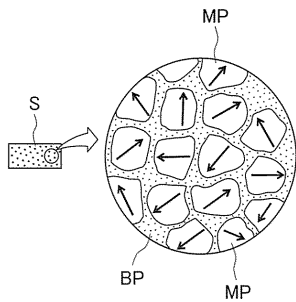
R ... 銅ロール、 B ... 急冷薄帯(急冷リボン)、 D ... 超硬ダイス、 P ... 超硬パンチ、 S ... 成形体、 C ... 希土類磁石前駆体、 M ... 改質合金(の塊)、 M P ... 主相(ナノ結晶粒、結晶粒)、 B P ... 粒界相、 R M ... 希土類磁石、 H ... 高温炉

40

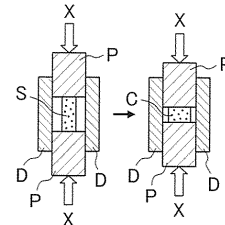
【図1】



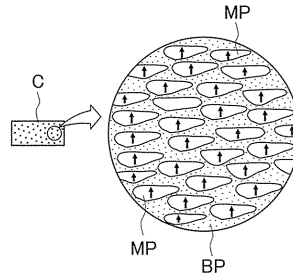
【図2】



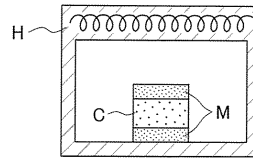
【図3】



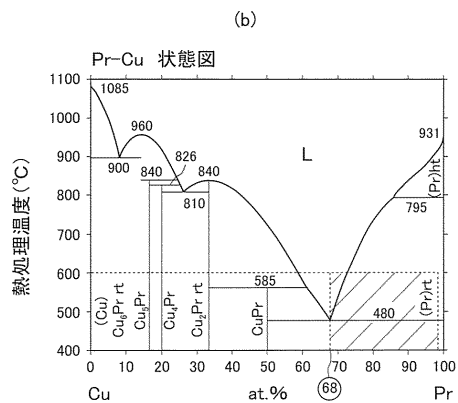
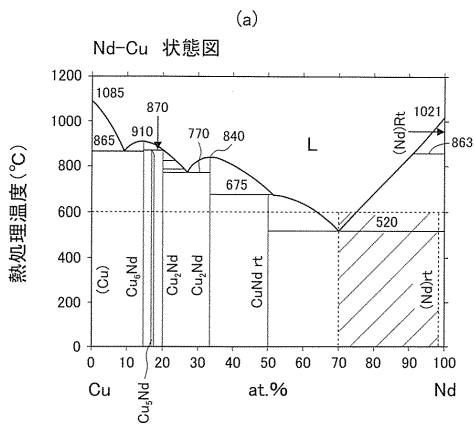
【図4】



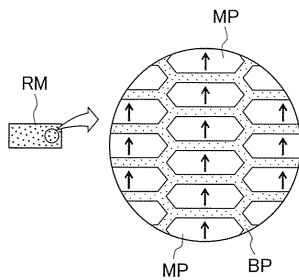
【図5】



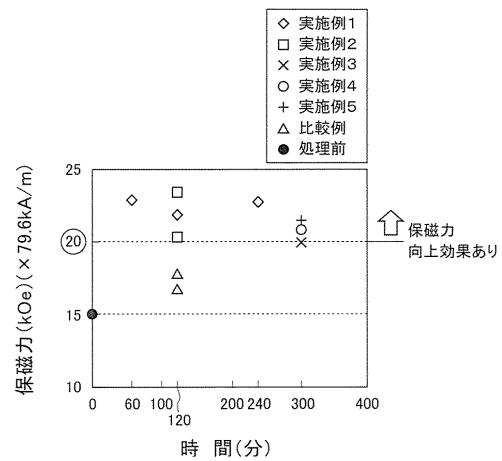
【図6】



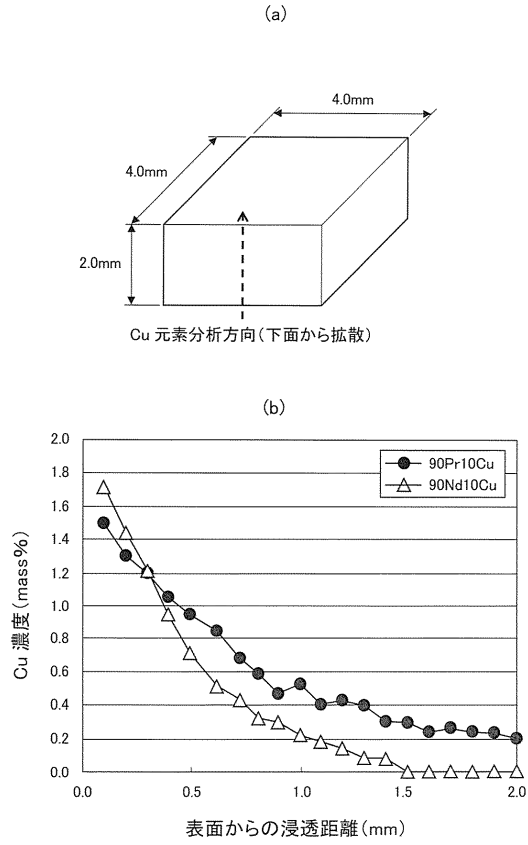
【図7】



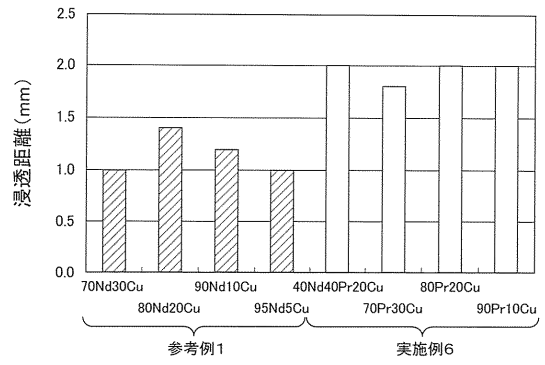
【図8】



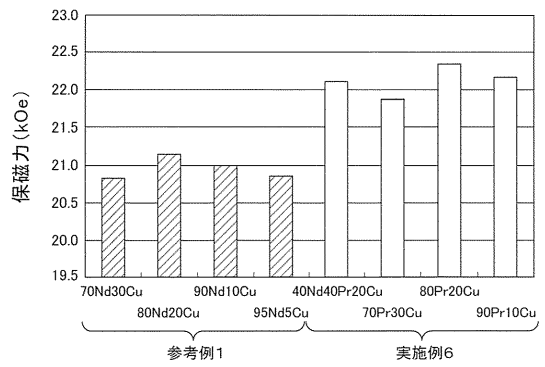
【図9】



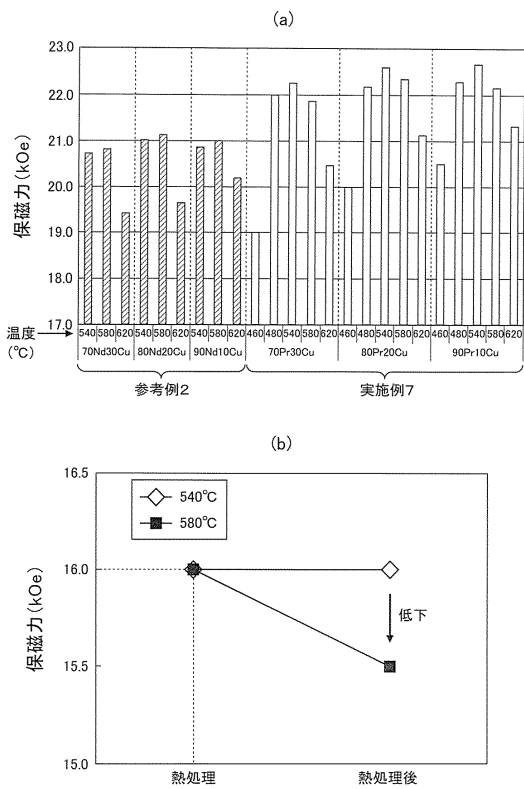
【図10】



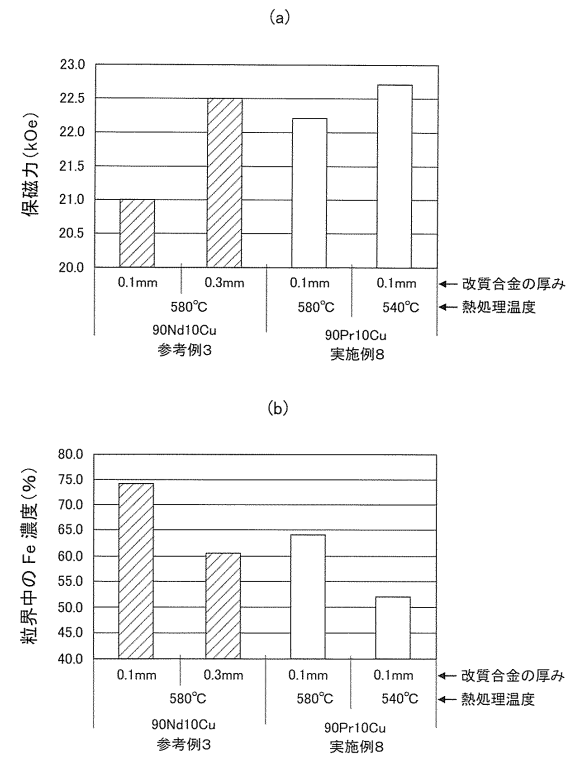
【図11】



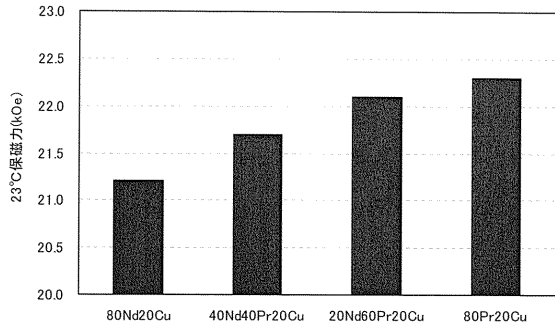
【図12】



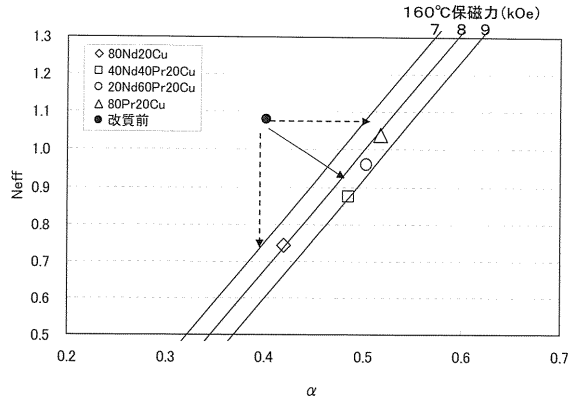
【図13】



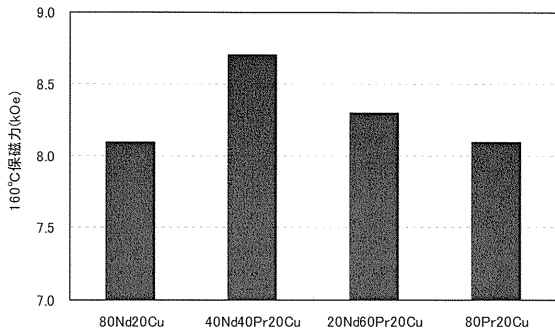
【 図 1 4 】



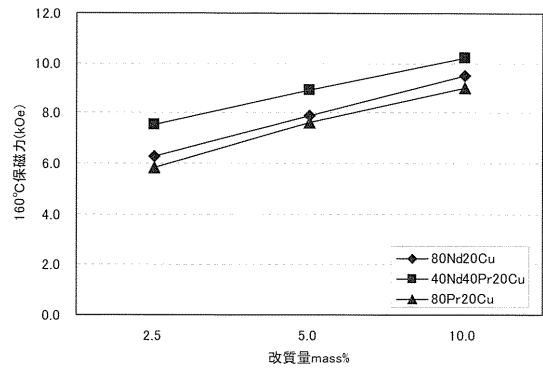
【 図 1 6 】



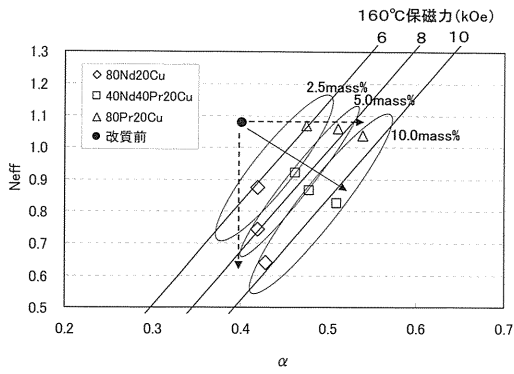
【 図 1 5 】



【 図 1 7 】



【 図 1 8 】





## フロントページの続き

- (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 佐久間 紀次  
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 平岡 基記  
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 井上 健一

- (56)参考文献 特開2008-263179(JP,A)  
特開平07-283016(JP,A)  
国際公開第2012/008623(WO,A1)  
国際公開第2004/081954(WO,A1)  
国際公開第2011/070827(WO,A1)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01F 41/02  
H01F 1/057  
H01F 1/08  
B22F 3/00  
B22F 3/14  
B22F 3/26  
C22C 38/00