

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6221978号  
(P6221978)

(45) 発行日 平成29年11月1日(2017.11.1)

(24) 登録日 平成29年10月13日(2017.10.13)

(51) Int.Cl.	F I	
HO1F 41/02 (2006.01)	HO1F 41/02	G
HO1F 1/057 (2006.01)	HO1F 1/057	160
C22C 38/00 (2006.01)	C22C 38/00	303D
C22C 19/00 (2006.01)	C22C 19/00	J
B22F 1/00 (2006.01)	B22F 1/00	Y
請求項の数 4 (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-151483 (P2014-151483)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社
(22) 出願日	平成26年7月25日(2014.7.25)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(65) 公開番号	特開2016-29679 (P2016-29679A)	(74) 代理人	100091096 弁理士 平木 祐輔
(43) 公開日	平成28年3月3日(2016.3.3)	(74) 代理人	100105463 弁理士 関谷 三男
審査請求日	平成28年1月20日(2016.1.20)	(74) 代理人	100129861 弁理士 石川 滝治
		(72) 発明者	加納 彰 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 大祐 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】

希土類磁石用の粉末を加圧成形して焼結体を製造する第1のステップ、  
前記焼結体に異方性を与える熱間塑性加工を施して希土類磁石前駆体を製造する第2のステップ、

前記熱間塑性加工によって昇温している希土類磁石前駆体を10 /秒以上の冷却速度で冷却して希土類磁石を製造する第3のステップからなる希土類磁石の製造方法。

【請求項2】

前記第3のステップでは、希土類磁石前駆体を冷却した後、焼鈍処理をおこなって希土類磁石を製造する請求項1に記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項3】

前記第3のステップでは、希土類磁石前駆体を冷却した後、焼鈍処理をおこなうとともに、遷移金属元素と軽希土類元素からなる改質合金を粒界相に浸透拡散させる請求項1に記載の希土類磁石の製造方法。

【請求項4】

前記第1のステップでは、 $(R1)_x(Rh)_yT_zB_sM_t$  (R1はYを含む一種以上の軽希土類元素、RhはDy、Tbの少なくとも一種からなる重希土類元素、TはFe、Ni、Coの少なくとも一種以上を含む遷移金属、Bはホウ素、MはTi、Ga、Zn、Si、Al、Nb、Zr、Ni、Co、Mn、V、W、Ta、Ge、Cu、Cr、Hf、Mo、P、C、Mg、Hg、Ag、Auの少なくとも一種以上で、 $12 \leq x \leq 20$ 、 $0 \leq y \leq 4$ 、 $z=100-x-y-s-t$ 、 $5 \leq s \leq 20$ 、 $0 \leq t \leq 3$ で、いずれも質量%)の組成式で表され、

主相は $(\text{RiRh})_2\text{T}_{14}\text{B}$ から構成され、

粒界相中の $(\text{RiRh})_{1-x}\text{T}_4\text{B}_4$ 相の含有量が0より大きく50質量%以下の範囲である、組織からなる焼結体が製造される請求項1～3のいずれかに記載の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】

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。

10

【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）と保磁力を上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系磁石を取り上げると、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。

20

【0004】

希土類磁石としては、組織を構成する結晶粒のスケールが3～5 $\mu\text{m}$ 程度の一般的な焼結磁石のほか、結晶粒を50nm～300nm程度のナノスケールに微細化したナノ結晶磁石がある。

【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急冷薄帯（急冷リボン）を製作し、これを粉砕して製作された磁性粉末を熱間にて加圧成形しながら焼結体とし、この焼結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（配向磁石）を製造する方法が一般に適用されている。

【0006】

30

液体急冷法によって製造された磁石粉末を固化して製作された焼結体は結晶が配向しておらず、残留磁束密度が低いことから、鍛造・押出等の熱間塑性加工によって歪を与え、結晶を配向させるものである。

【0007】

ところで、保磁力は結晶粒径と相関を有し、結晶粒径を微細化（数十～数百nm程度）することで高い保磁力が得られることが知られているが、熱間塑性加工における熱入力量によって微細結晶が粗大化し、保磁力と残留磁束密度がともに低下することが知られている。本発明者等は、この熱間塑性加工の際に結晶内に微小な割れが発生し、発生した割れの周囲の粒界相が（高温時に液相化した状態で）割れの内部に引き込まれ、粒界相が薄くなることによって保磁力が低下する現象に着目している。

40

【0008】

保磁力を高める従来技術として、特許文献1には、希土類磁石組成の溶湯を急冷して、ナノ結晶組織を有する急冷薄片を形成する工程、急冷薄片を焼結して焼結体を得る工程、粒界相の拡散又は流動を可能とするのに十分高く、かつ結晶粒の粗大化を防止するのに十分低い温度で、焼結体に熱処理を施す工程、及び熱処理された焼結体を、50 /分以上の冷却速度で200 以下の温度まで急冷する工程からなる希土類磁石の製造方法が開示されている。

【0009】

この製造方法は、焼結体に対して所定範囲の冷却速度で冷却することによって保磁力性能の高い希土類磁石を製造するものであるが、既述する課題、すなわち、焼結体が熱間塑

50

性加工されて製造された希土類磁石前駆体において、熱間塑性加工の際に結晶内に発生し得る割れに起因した保磁力低下を解消するものではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2013-45844号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は上記する問題に鑑みてなされたものであり、熱間塑性加工の際に結晶内に発生し得る割れに起因した保磁力低下を解消することのできる希土類磁石の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】

【0012】

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、希土類磁石用の粉末を加圧成形して焼結体を製造する第1のステップ、前記焼結体に異方性を与える熱間塑性加工を施して希土類磁石前駆体を製造する第2のステップ、希土類磁石前駆体を10 /秒以上の冷却速度で冷却して希土類磁石を製造する第3のステップからなるものである。

【0013】

本発明の希土類磁石の製造方法は、熱間塑性加工後に冷却するとともにその冷却速度を制御し、結晶間の粒界相に存在する液相を急速に固定(組織凍結)させることにより、熱間塑性加工にて製造された希土類磁石前駆体の結晶内に発生している微小な割れ(内部真空)に液相が凝集し、このことによって粒界相に存在する液相が減少(薄化)することを抑制するものである。このように粒界相にある液相減少が抑制されることにより、希土類磁石前駆体の保磁力低下の抑制を図ることができ、このことによって保磁力性能に優れた希土類磁石の製造に繋がる。

20

【0014】

本発明者等の検証によれば、熱間塑性加工によってたとえば800 程度かそれ以上に昇温している希土類磁石前駆体に対して冷却速度10 /秒以上で冷却することにより、冷却速度が10 /秒未満の場合に比して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。本発明の製造方法は、この検証結果に基づいて、第3のステップにおける希土類磁石前駆体の冷却速度を10 /秒以上に規定したものである。

30

【0015】

本発明の製造方法は、熱間塑性加工の際に結晶内に生じ得る割れが保磁力低下の要因であるという従来にはない新規な課題に着目し、この課題解決手段として熱間塑性加工後に所定範囲の冷却速度で冷却するという新規な特徴構成を適用したものである。

【0016】

熱間塑性加工後に短時間の冷却を実施するのみであることから、製造時間が長くなる惧れも製造コストが高騰する惧れもない。

【0017】

40

ここで、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)の粒径が300nm以下程度のナノ結晶磁石は勿論のこと、粒径が300nmを超えるもの、さらには粒径が1μm以上の焼結磁石などが包含される。

【0018】

第1のステップでは、主相と粒界相からなる組織を有する磁粉を製作する。たとえば、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することができる。

【0019】

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バルク化を図ることにより、等方性の焼結体を得られる。この焼結体の組織の実施の形態として、(RI)<sub>x</sub>(

50

$Rh)_y T_z B_s M_t$  (RlはYを含む一種以上の軽希土類元素、RhはDy、Tbの少なくとも一種からなる重希土類元素、TはFe、Ni、Coの少なくとも一種以上を含む遷移金属、Bはホウ素、MはTi、Ga、Zn、Si、Al、Nb、Zr、Ni、Co、Mn、V、W、Ta、Ge、Cu、Cr、Hf、Mo、P、C、Mg、Hg、Ag、Auの少なくとも一種以上で、 $12 \times 20$ 、 $0 \leq y \leq 4$ 、 $z=100-x-y-s-t$ 、 $5 \leq s \leq 20$ 、 $0 \leq t \leq 3$ で、いずれも質量%)の組成式で表され、主相は $(RIRh)_2 T_{14} B$ から構成され、粒界相中の $(RIRh)_{1.1} T_4 B_4$ 相の含有量が0より大きく50質量%以下の範囲である、組織からなる焼結体を挙げるができる。

#### 【0020】

第2のステップにおける熱間塑性加工には、据え込み鍛造加工、押出し鍛造加工（前方押出し法、後方押出し法）などがあり、これらのうちの一種、もしくは二種以上を組み合わせ 10  
て焼結体内部に加工歪みを導入し、たとえば加工率が60～80%程度の強加工を実施することにより、高い配向を有して磁化性能に優れた希土類磁石が製造される。

#### 【0021】

また、本発明による希土類磁石の製造方法の他の実施の形態は、前記第3のステップにおいて、希土類磁石前駆体を冷却した後、焼鈍処理をおこなうものである。

#### 【0022】

熱間塑性加工によって結晶間の距離（粒界相の幅）にばらつきが生じ得るが、焼鈍処理をおこなうことにより、結晶間の距離のばらつきを解消し、磁石全域で均質な保磁力を具備する希土類磁石が製造される。

#### 【0023】

粒界相が $Nd_{1.1} Fe_4 B_4$ を50質量%以下の範囲で含んでいること、すなわち、粒界相中にB量が所定量包含されていることによって焼鈍処理の際の主相の低減が抑制され、磁化低減の抑制に繋がる。 20

#### 【0024】

希土類磁石前駆体を構成する粒界相において、Nd等の他にGa、Al、Cu、Co等が含まれていることにより、たとえば450～700 程度の低い温度範囲でも粒界相の熔融や流動が可能となり、Nd等とGa、Al、Cu、Co等の合金化を図ることができる。すなわち、磁石表面から改質合金を拡散浸透するまでもなく、予め粒界相中に含まれていた遷移金属元素と軽希土類元素が合金化することで、改質合金を拡散浸透させた場合と同様の改質作用が奏される。 30

#### 【0025】

また、本発明による希土類磁石の製造方法の他の実施の形態は、第3のステップにおいて、焼鈍処理の際に、遷移金属元素と軽希土類元素からなる改質合金を粒界相に浸透拡散させるものである。

#### 【0026】

焼鈍処理の際に改質合金を同時に拡散浸透させることで、改質合金が拡散浸透し易い希土類磁石前駆体の表面領域における粒界相のさらなる改質がおこなわれ、保磁力のさらなる向上を図ることができる。

#### 【0027】

なお、予め粒界相中に存在していた遷移金属元素と軽希土類元素が合金化することによる粒界相の改質は希土類磁石前駆体全域の粒界相にておこなわれていることから、希土類磁石前駆体の中心領域にまで改質合金が拡散浸透しなくても、当該中心領域における粒界相の改質も十分におこなわれる。 40

#### 【0028】

遷移金属元素と軽希土類元素からなる改質合金を使用することから、たとえば450～700 程度と比較的低い温度で焼鈍処理をおこなった際に、改質合金の熔融および粒界相への拡散浸透と、粒界相中の遷移金属元素と軽希土類元素の合金化が同時に実行される。

#### 【0029】

ここで、遷移金属元素と軽希土類元素からなる改質合金であって、上記する450～700 程度の温度範囲に融点もしくは共晶温度を有する改質合金としては、Nd、Prのいずれかの 50

軽希土類元素と、Cu、Mn、In、Zn、Al、Ag、Ga、Feなどの遷移金属元素からなる合金を挙げることができる。より具体的には、Nd-Cu合金（共晶点520）、Pr-Cu合金（共晶点480）、Nd-Pr-Cu合金、Nd-Al合金（共晶点640）、Pr-Al合金（650）、Nd-Pr-Al合金などを挙げることができる。

【発明の効果】

【0030】

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、熱間塑性加工後に冷却するとともにその冷却速度を制御し、結晶間の粒界相に存在する液相を急速に固定（組織凍結）させることにより、熱間塑性加工にて製造された希土類磁石前駆体の結晶内に発生している微小な割れ（内部真空）に液相が凝集し、このことによって粒界相に存在する液相が減少（薄化）するのを抑制することができる。そして、このように粒界相にある液相減少が抑制されることにより、希土類磁石前駆体の保磁力の低下を抑制することができ、保磁力性能に優れた希土類磁石を製造することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】（a）、（b）の順で本発明の製造方法の第1のステップを説明した模式図であり、（c）は第2のステップを説明した模式図である。

【図2】（a）は図1bで示す焼結体のミクロ構造を説明した図であり、（b）は図1c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3】結晶内の割れに粒界相が凝集している状態を説明した模式図である。

20

【図4】（a）～（d）はいずれも本発明の製造方法の第3のステップを説明した模式図である。

【図5】（a）、（b）はいずれも本発明の製造方法の第3のステップにおいて冷却後のさらなる加工方法を説明した模式図である。

【図6】製造された希土類磁石の結晶組織のミクロ構造を示した図である。

【図7】（a）は熱間塑性加工の際の応力によって絞り出された液相溜りを示したSEM画像図であり、（b）は熱間塑性加工後の希土類磁石前駆体の内部のSEM画像図である。

【図8】（a）は割れに凝集した液相が結晶化しているSEM画像図であり、（b）は空隙状態の割れのSEM画像図である。

【図9】熱間塑性加工後の冷却の際の冷却速度と、製造された希土類磁石の保磁力の関係を特定する実験結果を示した図である。

30

【図10】冷却後、焼鈍処理をおこなう製造方法における、冷却時の冷却速度と保磁力の関係を特定する実験結果を示した図である。

【図11】冷却後、焼鈍処理に加えて、改質合金を3%拡散浸透させる製造方法における、冷却時の冷却速度と保磁力の関係を特定する実験結果を示した図である。

【図12】冷却後、焼鈍処理に加えて、改質合金を5%拡散浸透させる製造方法における、冷却時の冷却速度と保磁力の関係を特定する実験結果を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0032】

（希土類磁石の製造方法の実施の形態1）

40

図1a、図1b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1cは第2のステップを説明した模式図である。また、図4a～図4dはいずれも本発明の製造方法の第3のステップを説明した模式図である。また、図2aは図1bで示す焼結体のミクロ構造を説明した図であり、図2bは図1c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6は製造された希土類磁石の結晶組織のミクロ構造を示した図である。

【0033】

図1a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

50

粗粉碎する。

【0034】

粗粉碎された急冷薄帯Bを図1b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、 $(R1)_x(Rh)_yT_zB_sM_t$ (R1はYを含む一種以上の軽希土類元素、RhはDy、Tbの少なくとも一種からなる重希土類元素、TはFe、Ni、Coの少なくとも一種以上を含む遷移金属、Bはホウ素、MはMはTi、Ga、Zn、Si、Al、Nb、Zr、Ni、Co、Mn、V、W、Ta、Ge、Cu、Cr、Hf、Mo、P、C、Mg、Hg、Ag、Auの少なくとも一種類以上で、 $12 \leq x \leq 20$ 、 $0 \leq y \leq 4$ 、 $z=100-x-y-s-t$ 、 $5 \leq s \leq 20$ 、 $0 \leq t \leq 3$ (いずれも質量%))の組成式で表され、主相と粒界相からなる組織を有し、主相が50nm~300nm程度の結晶粒

10

【0035】

粒界相にはNd等と、Ga、Al、Cu、Co等の少なくとも一種類以上が含まれており、Ndリッチな状態となっている。また、粒界相は、Nd相と、 $Nd_{1-x}T_4B_4$ 相から主として構成されており、 $Nd_{1-x}T_4B_4$ 相の含有量が0より大きく50質量%以下の範囲に調整されている。

【0036】

図2aで示すように、焼結体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。そこで、この焼結体Sに磁氣的異方性を与えるべく、図1cで示すように焼結体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2b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が製造される(以上、第2のステップ)。

20

【0037】

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、60~80%程度の圧縮率で強加工するのがよい。

【0038】

図2b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おり、特定の面で構成されていない。

【0039】

ここで、図3は、結晶内の割れに粒界相が凝集している状態を説明した模式図である。図1cで示す熱間塑性加工により、製造された希土類磁石前駆体Cの結晶内には、図3で示すように微小な割れが発生し得る。

30

【0040】

すなわち、熱間塑性加工の際に結晶内に微小な割れCR(内部真空)が発生し、この微小な割れCRに粒界相BP内の液相が流れ込んで(Y方向)ここで凝集する。そして、このように粒界相BP内の液相が微小な割れCRに流れ込むことにより、粒界相BPに存在する液相が減少(薄化)し、保磁力の低下が齎される。

【0041】

そこで、第2のステップにおいて熱間塑性加工にて希土類磁石前駆体Cを製造した後、第3のステップにおいて希土類磁石前駆体Cを冷却するとともにその冷却速度を制御し、結晶間の粒界相BPに存在する液相を急速に固定(組織凍結)させる。

40

【0042】

この冷却方法として、図4a~図4dで示す四種の実施の形態を挙げることができる。

図4aで示す冷却方法は、希土類磁石前駆体Cを室温下で放置し、放冷する方法である。

また、図4bで示す冷却方法は、希土類磁石前駆体Cに対して強制的にエアCAを吹付け、強制空冷する方法である。

また、図4cで示す冷却方法は、2枚の銅板CPで希土類磁石前駆体Cを挟み込み、銅板接触冷却をおこなう方法である。

50

さらに、図4dで示す冷却方法は、希土類磁石前駆体Cに対して水Wを提供し、水冷する方法である。

【0043】

以上、様々な方法で、たとえば800 程度に昇温した状態の希土類磁石前駆体Cを冷却することにより、希土類磁石が製造される。そして、上記種々の形態の冷却方法においては、いずれも、10 /秒以上の冷却速度で冷却するのが重要である。

【0044】

この冷却速度の規定は、後述する本発明者等による実験結果によるものであり、希土類磁石前駆体Cを10 /秒以上の冷却速度で冷却することにより、図6で示すように保磁力性能に優れた希土類磁石RMを得ることができる。

10

【0045】

なお、800 程度に昇温した状態の希土類磁石前駆体Cを上記範囲の冷却速度にて冷却し、550 程度まで希土類磁石前駆体の温度が低下した段階で液相の組織凍結が生じる。

【0046】

(希土類磁石の製造方法の実施の形態2)

実施の形態2にかかる製造方法は、実施の形態1の製造方法の第3のステップにおける冷却まで同じステップを有し、第3のステップにおいて、冷却後に以下で示す二種の加工をさらに実施する製造方法である。

【0047】

一つ目の方法は、図5aで示すように、冷却後の希土類磁石前駆体Cを高温炉H内に収容し、450~700 の温度雰囲気下で焼鈍処理のみをおこなって希土類磁石を製造する方法である。

20

【0048】

希土類磁石前駆体Cを構成する粒界相において、Nd等の他にGa、Al、Cu、Co等の少なくとも一種以上が含まれていることにより、450~700 の低い温度範囲でも粒界相BPの溶解や流動を可能とでき、Nd等とGa、Al、Cu、Co等の合金化を図ることができる。すなわち、磁石表面から改質合金を拡散浸透するまでもなく、予め粒界相中に含まれていた遷移金属元素と軽希土類元素が合金化することで、改質合金を拡散浸透させた場合と同様の改質作用が奏される。そして、冷却後に焼鈍処理をおこなうことにより、熱間塑性加工によって生じた結晶間の距離(粒界相の幅)のばらつきを解消することができる。このように、予め粒界相中に含まれていた遷移金属元素と軽希土類元素が合金化することと、結晶間の距離のばらつきが解消することが相俟って、磁石全域で均質で高い保磁力を具備する希土類磁石を得ることができる。

30

【0049】

さらに、粒界相BPがNd<sub>1-x</sub>Fe<sub>4</sub>B<sub>4</sub>を50質量%以下の範囲で含んでいること、すなわち、粒界相BP中にホウ素量(B量)が所定量包含されていることにより、焼鈍処理の際の主相の低減が抑制され、もって磁化の低減が抑制される。

【0050】

以上の結果、焼鈍処理によって保磁力を向上させるとともに焼鈍処理による磁化の低下を抑制することができ、もって、磁化性能と保磁力性能の双方に優れた希土類磁石を製造することができる。

40

【0051】

一方、二つ目の方法は、図5bで示すように、冷却後の希土類磁石前駆体Cの表面に改質合金粉末SLを散布して高温炉H内に収容し、450~700 の温度雰囲気下で焼鈍処理をおこなうと同時に改質合金SLの拡散浸透処理をおこなって希土類磁石を製造する方法である。

【0052】

なお、この改質合金粉末SLは、板状に加工されたものを希土類磁石前駆体の表面に載置してもよいし、改質合金粉末のスラリーを製作して希土類磁石前駆体の表面に塗布してもよい。

50

## 【0053】

ここで、改質合金粉末 S L は遷移金属元素と軽希土類元素からなり、合金の共焦点が 450 ~ 700 と低温の改質合金を使用するものとし、たとえば、Nd-Cu合金（共晶点520）、Pr-Cu合金（共晶点480）、Nd-Pr-Cu合金、Nd-Al合金（共晶点640）、Pr-Al合金（650）、Nd-Pr-Al合金、Nd-Co合金（共晶点566）、Pr-Co合金（共晶点540）、Nd-Pr-Co合金のいずれか一種を適用するのがよく、中でも580以下と低温のNd-Cu合金（共晶点520）、Pr-Cu合金（共晶点480）、Nd-Co合金（共晶点566）、Pr-Co合金（共晶点540）の適用がより好ましい。

## 【0054】

このように改質合金を拡散浸透させることにより、希土類磁石前駆体 C の特に表面領域における粒界相 B P のさらなる改質をおこなうことができる。すなわち、粒界相 B P 中の遷移金属元素と軽希土類元素の合金化によって希土類磁石前駆体 C の全領域の粒界相 B P の改質がおこなわれていることから、希土類磁石前駆体 C の中心領域まで非磁性の改質合金 S L を浸透拡散させて粒界相 B P の改質をおこなう必要がない。

## 【0055】

図 5 a , b のいずれの方法であっても、焼鈍処理により、希土類磁石前駆体 C の予め粒界相内にある Nd 等と Ga、Al、Cu、Co 等の少なくとも一種類が合金化して粒界相 B P を改質し、さらに、粒界相 B P 内に所定量のホウ素が存在していることで、図 2 b で示す希土類磁石前駆体 C の結晶組織が組織変化して、図 6 で示すように結晶粒 M P の界面が明りょうになり、結晶粒 M P , M P 間の磁気分断が進行して保磁力が向上された希土類磁石 R M が製造される。なお、図 6 で示す改質合金による組織改質の途中段階においては、異方軸とほぼ平行な界面は形成されない（特定の面で構成されない）が、改質合金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、異方軸に直交する方向から見た際の結晶粒 M P の形状は長方形やそれに近似した形状を呈した希土類磁石が形成される。

## 【0056】

（熱間塑性加工後の冷却の際の冷却速度と希土類磁石の保磁力の関係を特定する実験とその結果）

本発明者等は、熱間塑性加工後の冷却の際の冷却速度と、製造された希土類磁石の保磁力の関係を特定する実験をおこなった。この実験の説明の前に、熱間塑性加工後の希土類磁石前駆体の結晶組織の SEM 画像を示す図 7 を参照して、熱間塑性加工が結晶に与える影響を説明する。

## 【0057】

< 熱間塑性加工が結晶に与える影響について >

図 7 a は熱間塑性加工の際の応力によって絞り出された液相溜りを示した SEM 画像図であり、図 7 b は熱間塑性加工後の希土類磁石前駆体の内部の SEM 画像図である。

## 【0058】

図 7 a で示すように、熱間塑性加工の際に結晶に付与される高い応力により、粒界相内の液相が絞り出されて局所的に液相溜まりが発生する。この液相溜まりは、周囲の配向を乱し、希土類磁石の磁気特性を悪化させる要因となる。

## 【0059】

また、図 7 b で示すように、液相溜まりは熱間塑性加工中に試料表面と内部の材料流動速度差によって発生する引張応力により、結晶内部に発生する微小な割れの起点となっている。この微小な割れの内部は真空であり、周囲の液相を引き込む力を有しており、液相が微小割れに引き込まれることにより、割れ周辺の粒界相が薄くなり、希土類磁石の保磁力を低下させる要因となる。

## 【0060】

< 実験方法 >

希土類磁石の原料（合金組成は、質量%で Fe-30Nd-0.93B-4Co-0.4Ga）を所定量配合し、Ar 雰囲気中で溶解した後、その溶湯を 0.8mm のオリフィスから Cr めっきを施した Cu 製

10

20

30

40

50



の回転ロールに射出して急冷し、急冷薄帯を製造した。この急冷薄帯をAr雰囲気下、カッターミルで粉碎篩し、0.3mm以下の希土類合金用の磁性粉末を得た。得られた磁性粉末を7×29×19mmサイズの超硬型に入れ、上下を超硬パンチで封止した。その後、チャンパーにセットして $10^{-2}$ Paまで減圧したのち、高周波コイルで650℃まで加熱し、400MPaで加圧した。加圧後20分保持して焼結体を製作し、型から焼結体を取り出した。次に、製作された焼結体に潤滑剤を塗布・乾燥し、高周波コイルで800℃付近まで加熱し、800℃付近に加熱された金型に搬送・投入した後、ストローク速度2mm/秒(歪速度0.1/sec程度)で70%((加工前の厚み-加工後の厚み)/加工前の厚み)の熱間塑性加工(鍛造加工)を実施して希土類磁石前駆体を製作した。最後に、製作された希土類磁石前駆体を放冷や強制空冷等で冷却し、試験体である希土類磁石を製作した。

10

## 【0061】

この試験体の製作では、冷却速度を種々変化させて複数の試験体を製作し、各試験体の保磁力をパルス励磁型磁気特性特定装置(TPM)を用いて測定した。

## 【0062】

## &lt;実験結果&gt;

実験結果を図8、図9に示す。図8aは、熱間塑性加工後に放冷(冷却速度4℃/sec)にて製作された試験体の組織を示すSEM画像図である。同図より、割れの内部に凝集した液相が冷却によって結晶化していることが確認できる。

## 【0063】

また、図8bは、熱間塑性加工後に強制空冷(冷却速度14℃/sec)にて製作された試験体の組織を示すSEM画像図である。同図より、割れの内部は空隙のまま保持されていることが確認できる。

20

## 【0064】

さらに、図9より、各実験結果のプロットから形成された近似曲線によれば、冷却速度が10℃/秒以上の冷却速度でグラフの変曲点を迎え、10℃/秒までの範囲で保磁力が急増し、10℃/秒以上では保磁力が15~16kOeの範囲で収斂することが実証されている。この実験結果より、熱間塑性加工後の冷却においては、10℃/秒以上の冷却速度で冷却することとした。

## 【0065】

(冷却後に焼鈍処理をおこなう方法、冷却後に焼鈍処理に加えて改質合金を拡散浸透させる方法における効果を確認する実験とその結果)

30

本発明者等はさらに、熱間塑性加工後に冷却することのみならず、さらに焼鈍処理をおこなう方法や、焼鈍処理に加えて改質合金を拡散浸透させる方法による効果を確認する実験をおこなった。

## 【0066】

## &lt;実験方法&gt;

実施例は、冷却方法(冷却速度)として、水冷(4190℃/sec)、銅板接触(14℃/sec)、エア吹付け(13℃/sec)の三種を適用し、各冷却方法に対し、真空度 $10^{-3}$ Pa、熱処理温度580℃、熱処理時間30分で焼鈍処理(アニール)(改質合金の浸透拡散無し)するケース、Nd-Cu合金を3%拡散浸透させるケース、Nd-Cu合金を5%拡散浸透させるケースを実施した。一方、比較例は、冷却方法(冷却速度)として放冷(5℃/sec)を適用し、真空度 $10^{-3}$ Pa、熱処理温度580℃、熱処理時間30分で焼鈍処理(アニール)(改質合金の浸透拡散無し)するケース、Nd-Cu合金を3%拡散浸透させるケース、Nd-Cu合金を5%拡散浸透させるケースを実施した。

40

## 【0067】

## &lt;実験結果&gt;

実験結果を図10~12に示す。ここで、図10は、冷却後にアニールのみをおこなった際の冷却速度と希土類磁石の保持力の関係を示した図であり、図11は、冷却後にアニールに加えてNd-Cu合金を3%拡散浸透させた際の冷却速度と希土類磁石の保持力の関係を示した図であり、図12は、冷却後にアニールに加えてNd-Cu合金を5%拡散浸透させた際

50

の冷却速度と希土類磁石の保持力の関係を示した図である。

【0068】

図10より、各実施例は各比較例に比して、0.6kOe程度保磁力が向上することが実証されている。ここで、結晶間に存在する粒界相の量により、保磁力の最大値は決定される。図10より、希土類磁石前駆体を10 /秒以上の冷却速度で冷却した後にアニールすることにより、いずれの実施例も保磁力が向上している。中でも、エア吹付け(13 /sec)等に比して水冷(4190 /sec)の場合は保磁力向上効果がより顕著となっている。これは、より速い冷却速度で冷却することにより、Nd等が微小割れ内に溜まるのをより効果的に抑制できるためであり、この効果と、アニールによる結晶間の距離のばらつき解消効果が相俟って保磁力が向上するためである。

10

【0069】

また、図11より、各実施例は各比較例に比して、0.5kOe程度保磁力が向上することが実証されている。さらに、図10の結果と比較すると、冷却に加えてアニールをおこなうとともに改質合金を3%拡散浸透させることにより、3kOe程度保磁力が向上することが実証されている。

【0070】

さらに、図12より、各実施例は各比較例に比して、0.6kOe程度保磁力が向上することが実証されている。さらに、図11の結果と比較すると、冷却に加えてアニールをおこなうとともに改質合金を5%拡散浸透させることにより、さらに1kOe程度保磁力が向上することが実証されている。

20

【0071】

このように、冷却のみならず、アニールをおこなうことでも保磁力向上効果が期待でき、さらに改質合金の拡散浸透処理により、さらなる保磁力向上が期待できることが実証されている。

【0072】

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。

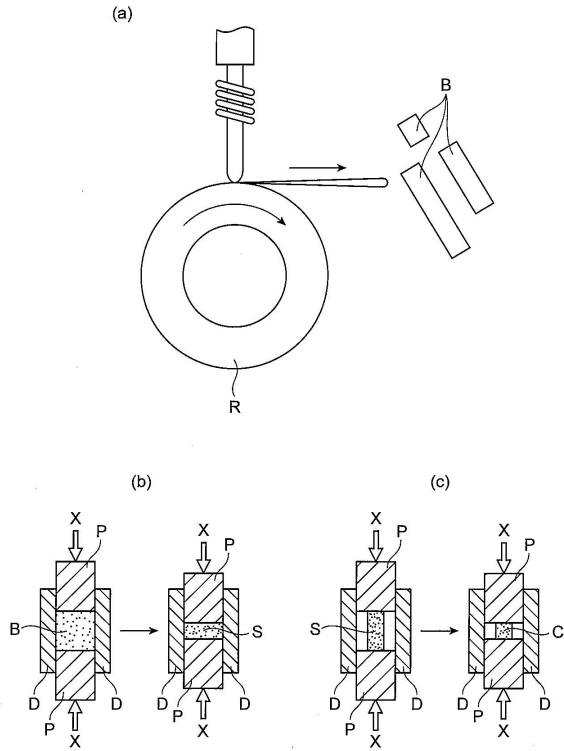
【符号の説明】

【0073】

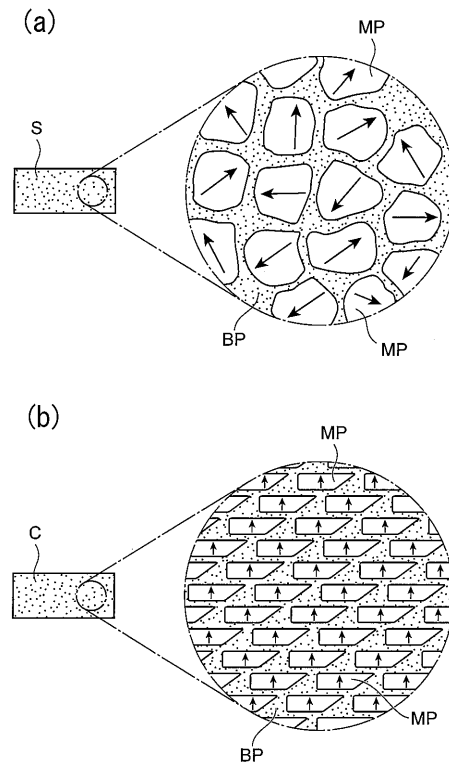
R...銅ロール、B...急冷薄帯(急冷リボン)、D...超硬ダイス、P...超硬パンチ、S...焼結体、C...希土類磁石前駆体、H...高温炉、SL...改質合金粉末(改質合金)、M...改質合金粉末、MP...主相(ナノ結晶粒、結晶粒)、BP...粒界相、RM...希土類磁石

30

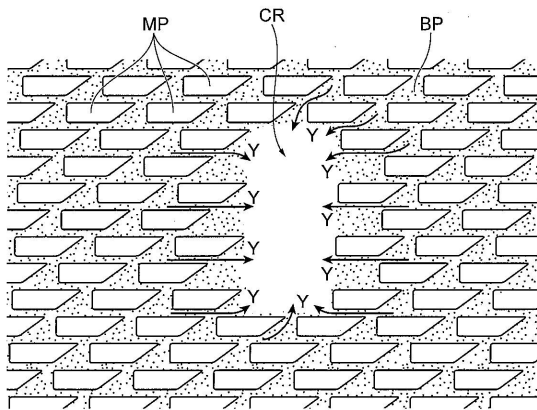
【図 1】



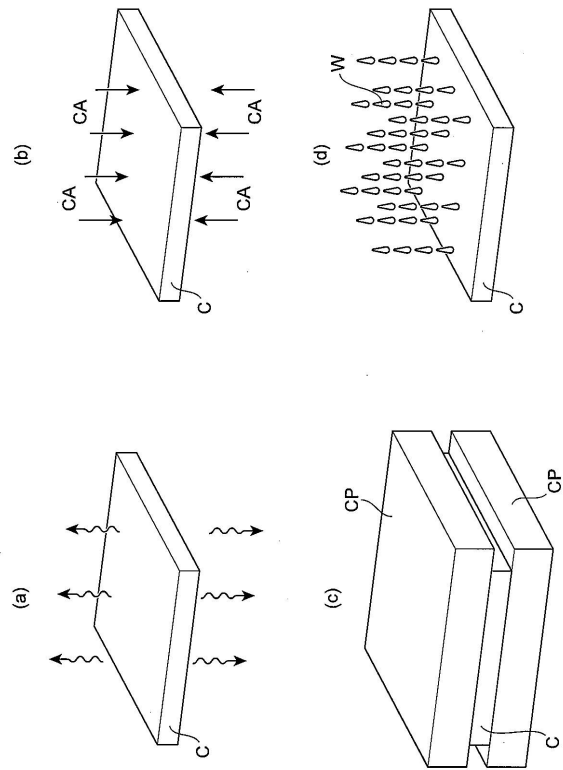
【図 2】



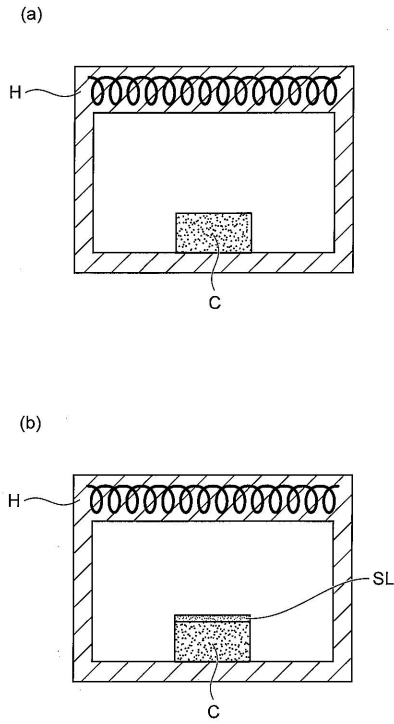
【図 3】



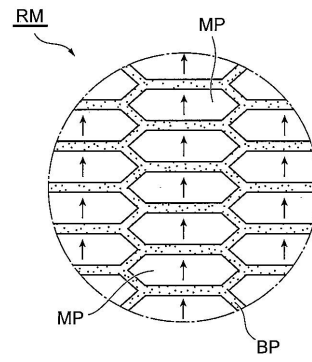
【図 4】



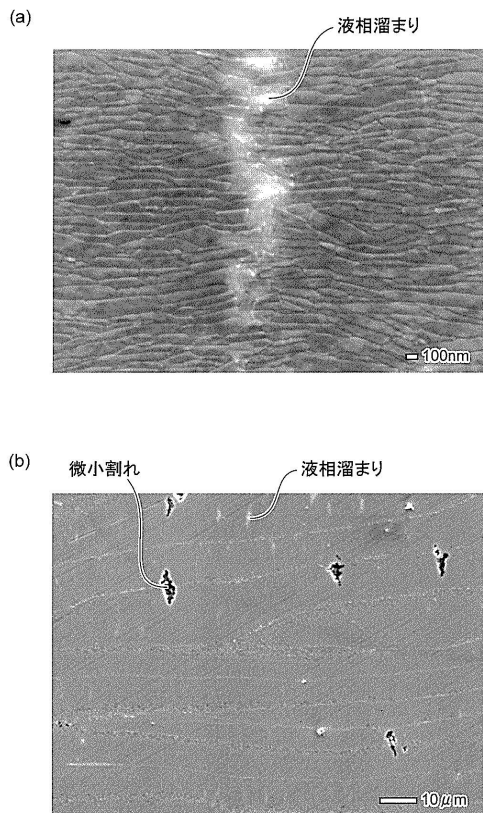
【図5】



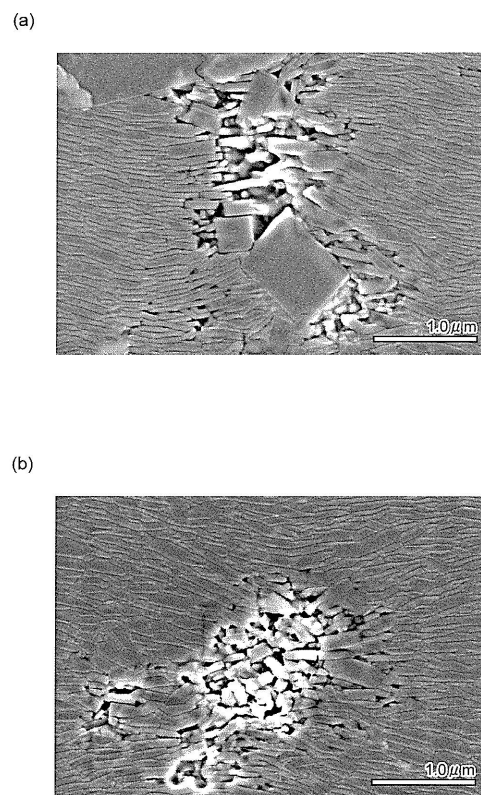
【図6】



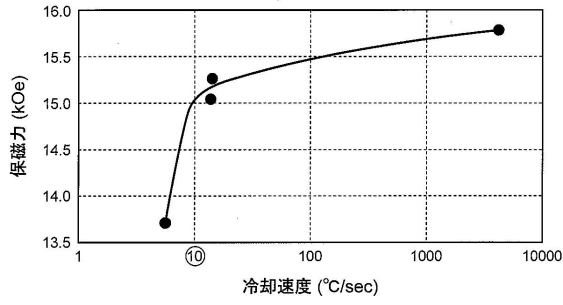
【図7】



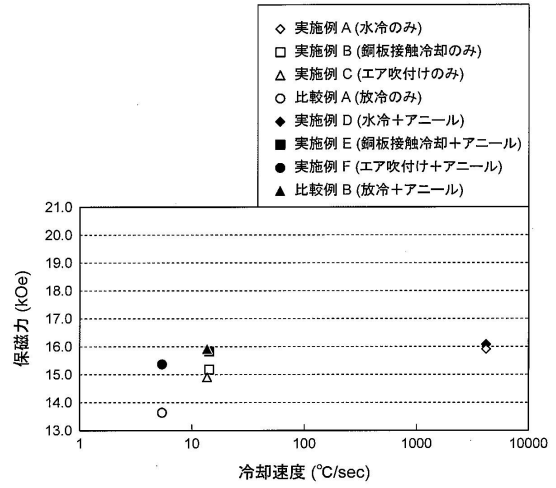
【図8】



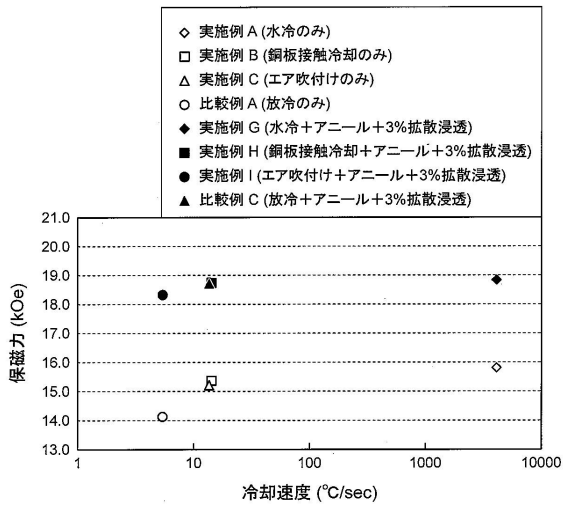
【 図 9 】



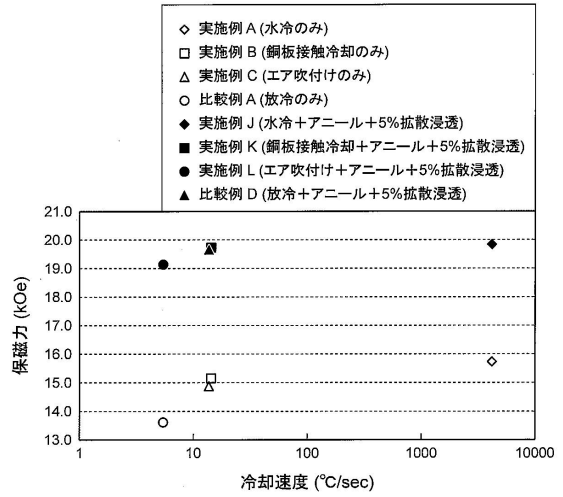
【 図 10 】



【 図 11 】



【 図 12 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<b>B 2 2 F</b>	<b>3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 2 F	3/00	F
<b>B 2 2 F</b>	<b>3/24</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 2 F	3/24	B
			B 2 2 F	3/24	C
			B 2 2 F	3/24	K

審査官 久保田 昌晴

- (56)参考文献 特開2013-45844(JP,A)  
 特開昭63-29908(JP,A)  
 特開2013-175705(JP,A)  
 特開昭63-289905(JP,A)  
 特開2011-91119(JP,A)  
 特開平3-287723(JP,A)  
 特開2011-3662(JP,A)  
 特開昭63-313807(JP,A)  
 特開平6-45168(JP,A)  
 特開平1-179304(JP,A)  
 特開平3-90298(JP,A)  
 特開2007-324461(JP,A)  
 特開2010-251740(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 F 1 / 0 0 - 1 / 1 1 7、4 1 / 0 0 - 4 1 / 0 4  
 B 2 2 F 1 / 0 0 - 9 / 3 0  
 C 2 2 C 1 / 0 4 - 1 / 0 5、5 / 0 0 - 2 5 / 0 0  
 C 2 2 C 2 7 / 0 0 - 2 8 / 0 0、3 0 / 0 0 - 3 0 / 0 6  
 C 2 2 C 3 3 / 0 2、3 5 / 0 0 - 4 5 / 1 0