(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3721831号
(P3721831)
(45)発行日　平成17年11月30日(2005.11.30)　(24)登録日　平成17年9月22日(2005.9.22)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C22C 38/00　C22C 38/00　303D
C22C 33/04　C22C 33/04　D

請求項の数 1　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平11-64637
(22)出願日　平成11年3月11日(1999.3.11)
(62)分割の表示　特願平6-335825の分割
原出願日　平成6年12月21日(1994.12.21)
(65)公開番号　特開平11-315357
(43)公開日　平成11年11月16日(1999.11.16)
審査請求日　平成13年10月10日(2001.10.10)

(73)特許権者　000002004
昭和電工株式会社
東京都港区芝大門１丁目１３番９号
(74)代理人　100118740
弁理士　柿沼　伸司
(72)発明者　広瀬　洋一
埼玉県秩父市大字下影森１５０５番地　昭和電工株式会社　秩父工場内
(72)発明者　佐々木　史郎
埼玉県秩父市大字下影森１５０５番地　昭和電工株式会社　秩父工場内
(72)発明者　長谷川　寛
埼玉県秩父市大字下影森１５０５番地　昭和電工株式会社　秩父工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】希土類磁石用合金及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
Ｒ（Ｙを含む希土類元素のうち少なくとも１種）、Ｔ（Ｆｅを必須とする遷移金属）及びＢを基本成分とし、主相である$R_2Fe_{14}B$柱状晶と$R_2Fe_{14}B$晶よりもＲの含有率が多い共晶領域とを有し、該共晶領域はＲの比較的多い部分と棒状に晶出したＲの含有量がより少ない部分からなり、共晶領域の中でＲの含有量がより少ない相の短軸方向の大きさが３μｍ以下であり、主相である$R_2Fe_{14}B$柱状晶の長軸方向の大きさが５０μｍ以上、短軸方向の大きさが１０μｍ以上である結晶の晶出領域の体積率が７０％以上であることを特徴とする希土類磁石用合金。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は希土類元素を含む磁石の原料となる原料合金およびこの原料合金の製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
最近、希土類合金系の優れた磁気特性を活かした希土類焼結磁石あるいは希土類ボンド磁石が注目されてきており、特にＲ－Ｆｅ－Ｂ系磁石において、磁気特性をさらに向上させた磁石の開発が行われている。Ｒ－Ｆｅ－Ｂ系磁石では磁性を担う強磁性相$R_2Fe_{14}B$相の他に、非磁性でＮｄ等の希土類元素の濃度の高い相（Ｒリッチ相と呼ぶ）が存在し、

次の様な重要な役割を果たしている。
▲１▼融点が低く、磁石化工程の焼結時に液相となり、磁石の高密度化、したがって磁化の向上に寄与する。
▲２▼粒界の凹凸をなくし、逆磁区のニュークリエーションサイトを減少させ保磁力を高める。
▲３▼Ｒリッチ相は非磁性であり主相を磁気的に絶縁することから、保磁力を高める。
したがって、Ｒリッチ相の体積率が低いか、分散状態が悪いためにＲリッチ相に覆われていない界面が存在すれば、その部分では局所的な保磁力低下によって角型性が悪化すると共に、焼結不良によって磁化も低下するため最大磁気エネルギー積の低下をもたらすことが知られている。

【０００３】
ところが、高特性磁石になるほど強磁性相である$R_2Fe_{14}B$相の体積率を高める必要があるため、必然的にＲリッチ相の体積率が減少し、部分的なＲリッチ相不足を生じ、十分な特性が得られない場合が多い。そこで高特性材のＲリッチ相不足による特性低下防止に関した多くの研究が報告されており、それらは大きく２つのグループに分けられる。

【０００４】
一つは主相$R_2Fe_{14}B$相とＲリッチ相を別々の合金から供給するものであり、一般に２合金法と呼ばれている。殆ど$R_2Fe_{14}B$相単相からなる合金とＲリッチ相を生成する合金の２種類をそれぞれ微粉砕した後、適当な比率で混合、成形焼結する方法で、Ｒリッチ相の分散性を改善するためにＲリッチ相を生成する合金に多くの工夫が見られる。例えば、焼結温度での液相組成の非晶質合金を使用すれば、Ｒリッチ相よりもＦｅの含有量が多いため、同じ組成の磁石を作製するのにＲリッチ相を混合するよりも主相を生成する合金との混合比率を高くでき、結果として焼結時に生成するＲリッチ相の分散性が良好となり、磁気特性向上に成功している（E.Otsuki,T.Otsuka and T.Imai,11th Internatinal Workshop on Rare Earth magnets and their Applications,vol.1,p328(1990)）。

【０００５】
もう一つはストリップキャスティング法により、従来の金型鋳造法よりも高い冷却速度で凝固することで組織を微細化し、Ｒリッチ相が微細に分散した組織を有する合金を生成するものである。合金内のＲリッチ相が微細に分散しているため、粉砕、焼結後のＲリッチ相の分散性も良好となり、磁気特性向上に成功している（特開平5-222488、特開平5-295490）。

【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
以上のように２合金法とストリップキャスティング法によってＲリッチ相の良好な分散がもたらされ、磁気特性の向上がなされたが、これらの方法は以下のような問題を抱えている。

【０００７】
まず、前者の２合金法では、極めて高い特性が報告されているが、Ｒリッチ相を生成する非晶質合金の作製に液体超急冷を使用しなければならないが、液体超急冷は生産性が悪くコストアップをもたらす。液体超急冷を利用せず、Ｒリッチ相生成合金にＣｏ系金属間化合物を使用して45MGOe以上の特性を発現した報告も存在する（楠、美濃輪、本島、電気学会論文誌A、113 巻12号、P849-853、1993）。しかし、$R_2Fe_{14}B$相はα－Ｆｅと液相から包晶反応によって生成するため、ほぼ$R_2Fe_{14}B$化学量論組成での鋳造を要する主相を生成する合金では、α－Ｆｅの残存量が極めて多い。そして、α－Ｆｅは粉砕性を著しく害し、粉砕時の組成変動の原因となり、磁気特性の低下、バラツキの増加を引き起こす。そのため、主相を生成する合金は、初晶であるα－Ｆｅを消滅し、ほぼ$R_2Fe_{14}B$相単相とする必要から長時間の均質化処理を必要とする。さらに２合金法では２種類の合金粉を別々に粉砕し、均一に混合しなければならないため、従来の as cast の１合金を粉砕する方法と比較すると生産性が格段に悪く、コストの増加が避けられないため、45MGOe程度以上の付加価値が高い極めて高特性な材料にしか使用できない。

【０００８】
一方、ストリップキャスティング法も鋳造に時間がかかり、高活性の希土類元素を含む溶湯を長時間保持し、少量ずつ供給するため、ルツボ、保持炉あるいはタンディッシュと溶湯の反応により、成分が変動しやすい。また、温度を一定に保ち、定常状態で安定した鋳造を持続させるのが極めて難しく、収率が低いといった問題がある。さらに、特殊で高価な鋳造設備を必要とする等の問題もあり、コストアップは避けられない。
【０００９】
【課題を解決するための手段】
本発明者は特殊で高価な鋳造設備を使用せずに、従来の金型鋳造法によってＲリッチ相の不足、偏在による特性劣化が生じにくい合金を作製する方法について検討した結果、従来単に粒界相又はＲリッチ相と呼ばれていた、鋳造時に最後まで液相として存在するＲに富んだ部分が凝固した領域（共晶領域と呼ぶ）に注目した。その結果、その共晶部分が凝固する600 ～800 ℃辺りでの冷却速度によって組織形態が変化し、さらに磁石の保磁力、角型性とも関連する事実を見いだした。さらに、主相の結晶粒径の大きさ、共晶領域の分散状態の制御によってさらに効果が高まる事実も見いだした。本発明はこれらの知見に基づいてなされたものである。
【００１０】
すなわち本発明はＲ（Ｙを含む希土類元素のうち少なくとも１種）、Ｔ（Ｆｅを必須とする遷移金属）及びＢ（硼素）を基本成分とする永久磁石の原料合金に於て、従来単に粒界相又はＲリッチ相と呼ばれていた、鋳造時に最後まで液相として存在するＲに富んだ部分が凝固した領域、すなわち共晶領域の組織を制御することにより、実質的に利用できるＲリッチ相の体積率を増加すること、さらに主相の結晶粒径、共晶領域の分散状態の制御により上記課題を解決したものである。
【００１１】
次に本発明の構成を以下に詳細に記す。
図１、図２に本発明と従来の合金の代表的な顕微鏡組織の模式図を示す。図２の従来の合金では主相１が柱状に晶出し、その周囲を最後に凝固する共晶領域２がとり囲んだ組織を呈する。また図１に示す本発明の合金ではほとんどの主相１の結晶粒の内部にも共晶領域２が存在する。図２の方がやや拡大してあり、主相１の大きさは図１の本発明合金の方が大きい。
（１）　共晶領域の組織
共晶領域中のＲの含有量がより少ない相の短軸方向の大きさを３μｍ以下にしたことを特徴とする。
最後まで液相として存在するＲ（希土類）に富んだ部分は、６００～８００℃の間に最終的には共晶反応によって幾つかの固相に変態、凝固する。例えばＮｄ－Ｆｅ－Ｂ三元系では６６５℃で共晶反応によって、液相がＮｄメタル相、$Nd_2Fe_{14}B$相、$NdFe_4B_4$相の３相に変態、凝固することが知られている。他の成分元素を含む場合には反応温度、生成相が変化すると思われる。本来、Ｎｄリッチ相とはＮｄ－Ｆｅ－Ｂ三元系ではＮｄメタル相を指すものであるが、共晶反応で生成した$Nd_2Fe_{14}B$相、$NdFe_4B_4$相も合わせた総称として扱っている場合も存在し、特に原料合金の組織を議論する際に多く見られる。他の成分元素を含む場合も同様である。そこで本発明では従来広くＲリッチ相、又は粒界相とも呼ばれていた、鋳造時に最後まで液相として存在するＲに富んだ部分が凝固した領域を共晶領域２と呼び、Ｒの一次固溶体であるＲリッチ相と区別して表現する。
【００１２】
図３に本発明による合金の共晶領域内の組織を拡大した模式図を示す。共晶領域２の内部には周囲よりもＲの含有量がより少ない相４が細い棒状に析出した組織を呈している。共晶領域２の内部のＲの含有量がより少ない相４とは、先に示した$R_2Fe_{14}B$相、RFe_4B_4相であり、他の成分元素を含む場合には異なった相が存在する場合もあるが、周囲のＲ含有量の多い相３以外の相とも言える。このＲの含有量がより少ない相４の短軸方向

の大きさが、磁石化工程で磁場成形用の粉末を得る微粉砕粒径程度、つまり３～５μｍ以下であれば、これらの相４を含む粉砕粉は常にＲの含有量が多い相３と共存することになる。そのためＲの含有量が多い相３を含む粉末の比率が増加し、Ｒの含有量が多い相３の分散性の改善、焼結時の高密度化を促進、さらに焼結後の熱処理時の保磁力の温度依存性を改善し、優れた磁気特性の磁石の製造が可能となる。

【００１３】

一方、図４に従来法による合金の共晶領域内の組織を拡大した模式図を示す。従来合金ではＲ含有量のより少ない相４の大きさが、本発明の場合よりも太く、あるものは片状を呈している。本発明による合金に比較して、共晶領域２内部のＲの含有量がより少ない相４の短軸方向の大きさが微粉砕粒径程度より大きく、Ｒの含有量が多い相３を含まない粉末の比率が増加するため、Ｒの含有量が多い相３の分散性は低下し、磁気特性は低下する。Ｒの含有量がより少ない相４の微細化にはこれらの相を生成する共晶反応時の冷却速度を増加し、核生成頻度を高めつつ各生成相の粗大化を防止する方法が有効である。また、ある種の添加元素によって微細化が促進される可能性も存在する。

【００１４】

（２）　主相の結晶粒径

主相である$R_2Fe_{14}B$結晶粒の長軸方向の大きさは５０μｍ以上、短軸方向の大きさは１０μｍ以上で、この主相の領域の体積率が７０％以上である。

凝固方向に沿って切断した図１に示す顕微鏡組織において、主相１の結晶粒径が磁場成形用の粉末を得る微粉砕粒径程度、つまり３～５μｍ程度以下であると一つの粉砕粉中に方位の異なる２つ以上の主相が存在することになり、配向性が低下する。したがって主相１の結晶粒径は大きい方が都合が良く、長軸方向の大きさ（Ｌ）が５０μｍ以上、短軸方向の大きさ（Ｗ）が１０μｍ以上である結晶粒の体積率が７０％以上であることが好ましい。より好ましくは、長軸方向の大きさ（Ｌ）が１００μｍ以上、短軸方向の大きさ（Ｗ）が２０μｍ以上が良い。主相の各結晶粒は合金をエメリー紙で研磨した後、アルミナ、ダイアモンド等を使用してバフ研磨した面を偏光顕微鏡で観察することにより容易に識別可能である。偏光顕微鏡では磁気Ｋｅｒｒ効果により、入射した偏光が強磁性体表面の磁化方向に応じた偏光面の回転を生じて反射するため、各結晶粒から反射する偏光面の相違が明暗として観察される。

本発明の合金の偏光顕微鏡写真を見ると、主相$R_2Fe_{14}B$の結晶粒界が認められる。各結晶粒の結晶方向の相違が明暗となって明瞭に識別可能である。また、黒い筋状となって観察される共晶領域が主相結晶粒界だけでなく、主相$R_2Fe_{14}B$結晶粒内にもその長軸方向にほぼ平行に存在している。なお、主相結晶粒内の細かい縞模様は磁区に対応している。

【００１５】

（３）　共晶領域の分布

共晶領域２が主相$R_2Fe_{14}B$１の結晶粒界の他に、主相１の結晶粒内にも存在する。特に共晶領域２同士の間隔（Ｄ）は主相$R_2Fe_{14}B$結晶粒１の短軸方向の大きさ（Ｗ）の２分の１以下である領域の体積率が７０％以上である。

ここで共晶領域２同士の間隔（Ｄ）とは、結晶粒界の共晶領域同士であっても結晶粒内の共晶領域同士であっても良い。あるいは、また結晶粒界と結晶粒内の共晶領域の間隔であっても良い。つまり近接する共晶領域同士の間隔が主相の短軸方向の大きさの２分の１以下であれば良い。

(1) 項にこの合金を微粉砕した場合に共晶領域２内部の組織微細化によって、Ｒの含有量が多い相３を含む粉末の比率が増加し、Ｒの含有量が多い相３の分散性の改善により、焼結性並びに磁気特性の向上が可能となることを記した。そして、Ｒの含有量が多い相３の分散性はＲの含有量が多い相３を含む共晶領域２が、合金内で微細分散することでさらに良好となる。つまり共晶領域２と主相１との界面の拡大に応じて、微粉砕時のＲの含有量が多い相３を含む粉砕粉の量が増加するため、Ｒの含有量が多い相３の分散性向上をもたらす。したがって、共晶領域２は微細分散した方が都合が良く、具体的には共晶領域２

同士の間隔（Ｄ）が主相の$R_2Fe_{14}B$結晶粒１の短軸方向の大きさ（Ｗ）の２分の１以下である領域の体積率が７０％以上であることが好ましい。

【００１６】

本発明の合金では、共晶領域２が柱状晶組織では主相$R_2Fe_{14}B$１の結晶粒界と結晶粒内にもその長軸方向に平行に伸長して存在し、等軸晶組織では球状に存在しているものがある。したがって、共晶領域２と主相１との界面を拡大し、Ｒの含有量が多い相３の分散性を高めるには、共晶領域２が薄く長く伸長する柱状晶組織の方が好ましい。一方、従来の鋳造法で得られる合金はストリップキャスティング法を含めて、結晶粒を構成する主相$R_2Fe_{14}B$１を結晶粒界を構成するＲの含有量が多い相３が被覆している組織構造（特開平5-295490）であり、本発明による主相$R_2Fe_{14}B$１の結晶粒内の複数のＲの含有量が多い相３を含む共晶領域２の存在に関する記述はなく、全く別の組織と言える。

【００１７】

(4) 製造方法

本発明の合金の製造方法について説明すると、一つは鋳造後、合金インゴットを８００℃～１１５０℃に加熱し、８００℃から６００℃の温度域を５℃／秒以上の冷却速度で冷却することを特徴とする

もう一つは鋳造時に８００℃から６００℃の温度域を５℃／秒以上の冷却速度で冷却する。

以下、それぞれの工程について説明する。

【００１８】

本発明による共晶領域２内のＲの含有量のより少ない相４の短軸方向の大きさ（Ｗ）が３μｍ以下である組織は、鋳造後の熱処理によって生成する。つまり、一度凝固した合金を加熱して共晶領域２を再融解した後、共晶領域２が凝固する温度域での冷却速度を増加し、核生成頻度を高めつつ各生成相の粗大化を防止することで、共晶領域２内のＲの含有量がより少ない相４が微細化する。組成によって凝固温度は多少上下するが、具体的な加熱温度は共晶領域２が融解する温度よりも高い８００℃以上であり、主相$R_2Fe_{14}B$相１が融解する１１５０℃以下とする必要がある。冷却は８００℃から６００℃の温度域を５℃／秒以上の冷却速度とすることが好ましく、より好ましい冷却速度は１０℃／秒以上である。また、冷却速度増加には特別な装置を必要としないガス急冷でも可能であるが、冷却効率を高めるために合金インゴットを細かく、具体的には５ｍｍ程度に粉砕することが好ましい。

【００１９】

次に、鋳造時の冷却速度を制御する方法について説明する。

共晶領域２を生成する温度域、つまり最後まで液相として存在するＲ（希土類）に富んだ部分が凝固する温度域での冷却速度を増加し、核生成頻度を高めつつ各生成相の粗大化を防止することで、共晶領域２内のＲの含有量がより少ない相４が微細化する。組成によって凝固温度は多少上下するが、具体的には８００℃から６００℃の温度域を５℃／秒以上の冷却速度で冷却することが好ましく、より好ましい冷却速度は１０℃／秒以上である。このような条件は、ストリップキャスティング法等の特殊な鋳造法を用いなくても、例えば、従来の鋳造法でもモールド比（鋳型比）を十分大きくすることによっても達成可能である。

【００２０】

モールド比は鋳型の熱容量を鋳造する合金の熱容量で除した値であり、簡単にはそれぞれの重量比、より簡単にはそれぞれの側板の厚さの比でも十分比較可能である。例えば、代表的な鋳型材である鉄と銅は単位体積当りの熱容量がほぼ等しいことから、側板厚さの比で議論すれば材質の相違も含めて比較することが可能である。モールド比の増加により、鋳型の温度上昇が抑制されるため、従来鋳型の温度上昇でインゴットの冷却効率が特に低下していた８００℃以下での冷却速度の増加が可能となる。モールド比の増加は側板の厚肉化かインゴットの薄肉化により可能である。さらに効率的な水冷機構を有することで溶湯から移動した熱を速やかに除去し、鋳型の温度上昇を防止する方法も有効であり、両者

を組合わせることでより効率的な冷却が可能となる。その他、遠心鋳造法等によるインゴットの薄肉化も有効である。

【００２１】

本発明では８００℃以上、６００℃以下の冷却速度は特に規定しないが、８００℃以上については主相$R_2Fe_{14}B$相１の結晶粒径、共晶領域２の分散性に影響することは良く知られている。一般的なＲ－Ｆｅ－Ｂ系磁石組成では液相から初晶α－Ｆｅが生成して、これと液相から包晶反応によって$R_2Fe_{14}B$相１を生成するか、或は凝固速度が早い場合には包晶反応温度以下まで過冷却されて液相から$R_2Fe_{14}B$相１を直接生成する。したがって、この包晶反応が終了するまでの冷却速度のマクロ的な合金組織への影響は特に大きく、冷却速度が大きい程マクロ組織の微細化をもたらす。ストリップキャスティング法はこの効果により、α－Ｆｅ生成を抑制し、良好なＲの含有量が多い相３の分散に成功している。しかし、$R_2Fe_{14}B$相結晶粒１の微細化によって、微粉砕後の粉砕粉中に方位の異なる２つ以上の$R_2Fe_{14}B$相１が存在する確率が高まり、配向性の低下をもたらすため、冷却速度を適度に制御することが必要となる。本発明の合金に於ても８００℃以上、特に包晶反応終了までの冷却速度を主相の短軸方向の大きさ（Ｗ）が、１０μｍ未満にならない範囲内で適度に増加させることは、共晶領域２の分散性向上によるＲの含有量が多い相３の分散性の向上をもたらし有効である。

【００２２】

【作用】

本発明はＲ（希土類元素）を含む永久磁石の原料合金に於て、従来単に粒界相又はＲリッチ相と呼ばれていた、鋳造時に最後まで液相として存在するＲに富んだ部分が凝固した領域（共晶領域）内の組織を制御することにより、実質的に利用できるＲに富んだ相の体積率を増加すること、さらに主相の結晶粒径、共晶領域の分散状態の制御により、高特性Ｒ－Ｆｅ－Ｂ系焼結磁石用の原料として適した合金を提供するものである。特に従来注目されていなかった包晶反応によって主相$R_2Fe_{14}B$相が生成した後の、８００℃から６００℃での凝固冷却速度に注目し、複雑な工程、装置を用いることなく優れた焼結磁石用合金を提供するものである。

【００２３】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

（実施例１）

表１に示すように、合金インゴットの組成が、Ｎｄ：２９．０重量％、Ｄｙ：３．４重量％、Ｂ：１．０重量％、Ａｌ：０．３５重量％、残部鉄になるように、鉄ネオジム合金、金属ディスプロシウム、フェロボロン、アルミニウム、鉄を配合し、アルゴンガス雰囲気中で、アルミナるつぼを使用して高周波溶解炉で溶解し、銅製箱型鋳型に鋳造した。この際、鋳型に設置した熱電対で合金の凝固時の温度変化を測定し、８００℃～６００℃での冷却速度は表１に示すように平均１７℃／秒であった。なお、モールド比は２０であり、得られたインゴットの厚さは５ｍｍであった。その断面のマクロ組織は鋳型近傍のチル晶部を除いて柱状晶であり、さらに研磨した後、その断面の組織を偏光顕微鏡で観察した結果、柱状晶部の主相$Nd_2Fe_{14}B$相の粒径は長軸方向２００～１０００μｍ程度、短軸方向２０～１００μｍ程度であり、柱状晶部分のインゴット全体に対する体積率は８５％であった。また、反射電子顕微鏡で観察した結果、共晶領域は主相$Nd_2Fe_{14}B$相の長軸方向に細長く伸長し、その間隔は１０～３０μｍ程度であり、共晶領域内に析出するＲの含有量がより少ない相の短径は１μｍ程度であった。

【００２４】

次に得られた合金インゴットを、窒素ガス中においてブラウンミルで３５メッシュ以下まで粉砕した後、さらに窒素ガス中においてジェットミルで４μｍまで微粉砕した。次いで得られた微粉末を１０ＫＯｅ、１ｔｏｎｆ／ｃｍ^{2}の条件で磁場成形し、１０×１０×１０ｍｍの成形体を得た後、真空中１０６０℃にて２時間焼結し、さらに真空中６２０℃にて１時間の時効処理した。得られた焼結磁石の磁気特性を表１に合せて示す。最大磁気エ

ネルギー積は３９．８ＭＧＯｅ、保磁力は２０．０ｋＯｅであった。

【００２５】

（実施例２）

実施例１と同じ組成となるように、実施例１と同じ方法で溶解し、銅製水冷箱型鋳型に鋳造した。この際、実施例１と同様に凝固時の温度変化を測定し、８００℃～６００℃での冷却速度は平均１２℃／秒であった。鋳型の水冷は鋳型外周部にろう付けした銅管内に水を流した。なお、モールド比は１０であり、得られたインゴットの厚さは５ｍｍであった。その断面のマクロ組織は鋳型近傍のチル晶部を除いて柱状晶であり、さらに研磨した後、実施例１と同様の方法で組織観察した結果、柱状晶部の主相$Nd_2Fe_{14}B$相の平均粒径は長軸方向２００～１０００μｍ程度、短軸方向２０～１００μｍ程度であった。柱状晶部分のインゴット全体に対する体積率は８３％であった。また、共晶領域は実施例１で作製したインゴットと同様に主相$Nd_2Fe_{14}B$相の長軸方向に細長く伸長し、その間隔は１０～４０μｍ程度であり、共晶領域内に析出するＲの含有量がより少ない相の短径は２μｍ程度であった。次に得られたインゴットより、実施例１と同様の方法で焼結磁石を作製し、その最大エネルギー積は３８．８ＭＧＯｅ、保磁力は１９．３ｋＯｅであった。

【００２６】

（実施例３）

実施例１と同じ組成となるように、実施例１と同じ方法で溶解し、鉄製水冷箱型鋳型に鋳造した。この際、実施例１と同様に凝固時の温度変化を測定し、８００℃～６００℃での冷却速度は平均８℃／秒であった。鋳型の水冷は鋳型側板の厚み方向中央部に設けた直径２０ｍｍの穴に水を流した。なお、モールド比は２０であり、得られたインゴットの厚さは１０ｍｍでった。その断面のマクロ組織は鋳型近傍のチル晶部を除いて柱状晶であり、さらに研磨した後、実施例１と同様の方法で組織観察した結果、柱状晶部の主相$Nd_2Fe_{14}B$相の平均粒径は長軸方向３００～１５００μｍ、短軸方向３０～１５０μｍであった。柱状晶部分のインゴット全体に対する体積率は９２％であった。また、共晶領域は実施例１で作製したインゴットと同様に主相$Nd_2Fe_{14}B$相の長軸方向に細長く伸長し、その間隔は１０～５０μｍ程度であり、共晶領域内に析出するＲの含有量がより少ない相の短径は２μｍ程度であった。次に得られたインゴットより、実施例１と同様の方法で焼結磁石を作製し、その最大エネルギー積は３８．５ＭＧＯｅ、保磁力は１９．１ｋＯｅであった。

【００２７】

（実施例４）

実施例１と同じ組成となるように、実施例１と同じ方法で溶解し、鋳型内径５００ｍｍ長さ１０００ｍｍの遠心鋳造装置にて鋳造した。この時の鋳型の回転数は、遠心力が１０Ｇとなるように、１８９ｒｐｍに設定し、溶湯供給終了後に鋳型内部にアルゴンガスを供給してインゴットを冷却した。なお、ここでは凝固時の温度測定は実施していない。得られた合金インゴットの厚さは２～３ｍｍであり、その断面のマクロ組織は鋳型近傍のチル晶部を除いて柱状晶であった。その後、実施例１と同様の方法で組織観察した結果、柱状晶部の主相$Nd_2Fe_{14}B$相の平均粒径は長軸方向３００～１０００μｍ、短軸方向３０～１００μｍであった。柱状晶部分のインゴット全体に対する体積率は９８％であった。また、共晶領域は実施例１で作製したインゴットと同様に主相$Nd_2Fe_{14}B$相の長軸方向に細長く伸長し、その間隔は１０～３０μｍ程度であり、共晶領域内に析出するＲの含有量がより少ない相の短径は１μｍ程度であった。次に得られたインゴットより、実施例１と同様の方法で焼結磁石を作製し、その最大エネルギー積は３９．５ＭＧＯｅ、保磁力は１９．５ｋＯｅであった。

【００２８】

（比較例１）

実施例１と同じ組成となるように、実施例１と同じ方法で溶解し、銅製箱型鋳型に鋳造した。この際、実施例１と同様に凝固時の温度変化を測定し、８００℃～６００℃での冷却速度は平均３℃／秒であった。なおモールド比は５であり、得られたインゴットの厚さは

５ｍｍであった。その断面のマクロ組織は鋳型近傍のチル晶部を除いて柱状晶であり、さらに研磨した後、実施例１と同様の方法で組織観察した結果、柱状晶部の主相$Nd_2Fe_{14}B$相の平均粒径は長軸方向２００～１０００μｍ程度、短軸方向２０～１００μｍ程度であった。柱状晶部分のインゴット全体に対する体積率は８１％であった。また、共晶領域は実施例１で作製したインゴットと同様に主相$Nd_2Fe_{14}B$相の長軸方向に細長く伸長し、その間隔は１０～４０μｍ程度であり、共晶領域内に析出するＲの含有量がより少ない相の短径は５μｍ程度であった。次に得られたインゴットより、実施例１と同様の方法で焼結磁石を作製し、その最大エネルギー積は３６．５ＭＧＯｅ、保磁力は１７．０ｋＯｅであった。

【００２９】

（比較例２）

実施例１と同じ組成となるように、実施例１と同じ方法で溶解し、鉄製水冷箱型鋳型に鋳造した。この際、実施例１と同様に凝固時の温度変化を測定し、８００℃～６００℃での冷却速度は平均１℃／秒であった。なお、鋳型の水冷は実施例２と同様の機構とし、モールド比は５であり、得られたインゴットの厚さは２０ｍｍであった。その断面のマクロ組織は殆ど柱状晶であるが、鋳型近傍にチル晶組織、インゴット中央部には等軸晶組織が存在していた。さらに研磨した後、実施例１と同様の方法で組織観察した結果、柱状晶部の主相$Nd_2Fe_{14}B$相の平均粒径は長軸方向３００～１５００μｍ程度、短軸方向３０～２００μｍ程度であった。柱状晶部分のインゴット全体に対する体積率は８０％であった。また、共晶領域は主相$Nd_2Fe_{14}B$相の主に粒界部に存在し、特に等軸晶領域では粒界三重点で５０μｍ程度まで粗大化していた。また、共晶領域内に析出するＲの含有量がより少ない相の短径は５μｍ以上であった。次に得られたインゴットより、実施例１と同様の方法で焼結磁石を作製し、その最大エネルギー積は３５．２ＭＧＯｅ、保磁力は１５．５ｋＯｅであった。

【００３０】

（実施例５）

比較例２で作製したインゴットを直径５ｍｍ以下に割り、アルゴン雰囲気中で９００℃、１時間の熱処理を実施した後、アルゴンガスを直接吹き付け冷却した。その際の試料表面の温度変化を測定したところ、８００℃～６００℃での冷却速度は平均１０℃／秒であった。該合金のマクロ組織、主相の粒径、共晶領域の分散状態に変化はなかったが、共晶領域内に析出するＲの含有量がより少ない相の短径は３μｍ程度であった。次に得られた試料より、実施例１と同様の方法で焼結磁石を作製し、その最大エネルギー積は３７．５ＭＧＯｅ、保磁力は１８．０ｋＯｅであった。

【００３１】

（実施例６）

実施例１と同じ組成となるように、実施例１と同じ方法で溶解し、直径５０ｃｍの銅製ロールを用いて単ロール型ストリップキャスティング法により合金箔片を作製した。なお、ここでは凝固時の温度測定は実施していない。この時のロール周速度は３ｍ／ｓであった。得られる合金箔片の厚さは０．１～０．２ｍｍと極く薄くしてある。その断面のマクロ組織はロール接触面側がチル晶であり、他は柱状晶であった。さらに研磨した後、実施例１と同様の方法で組織観察した結果、柱状晶部の主相$Nd_2Fe_{14}B$相の平均粒径は長軸方向３０～５０μｍ程度、短軸方向２～８μｍ程度であった。柱状晶部分のインゴット全体に対する体積率は７０％であった。また、共晶領域は主相$Nd_2Fe_{14}B$相の主に粒界部に存在しており、共晶領域内に析出するＲの含有量がより少ない相の短径は１μｍ以下であった。次に得られたインゴットより、実施例１と同様の方法で焼結磁石を作製し、その最大エネルギー積は３７．１ＭＧＯｅ、保磁力は２０．１ｋＯｅであった。

【００３２】

（比較例３）

比較例２で作製したインゴットを厚さ２０ｍｍのままアルゴン雰囲気中で９００℃、１時間の熱処理を実施した後、アルゴンガスを直接吹き付け冷却した。その際の試料の温度変

化を測定したところ、８００℃～６００℃での冷却速度は平均３℃／秒であった。該インゴットのマクロ組織、主相の粒径、共晶領域の分散状態に変化はなく、共晶領域内に析出するＲの含有量がより少ない相の粒径も熱処理前同様に５μｍ以上であった。次に得られた試料より、実施例１と同様の方法で焼結磁石を作製し、その最大エネルギー積は３４．９ＭＧＯｅ、保磁力は１５．１ｋＯｅであった。

【００３３】

（比較例４）

比較例２で作製したインゴットを厚さ２０ｍｍのままアルゴン雰囲気中で６００℃、１時間の熱処理を実施した後、アルゴンガスを直接吹き付け冷却した。該インゴットのマクロ組織、主相の粒径、共晶領域の分散状態に変化はなく、共晶領域内に析出するＲの含有量がより少ない相の粒径も熱処理前同様に５μｍ以上であった。次に得られた試料より、実施例１と同様の方法で焼結磁石を作製し、その最大エネルギー積は３５．１ＭＧＯｅ、保磁力は１５．３ｋＯｅであった。

【００３４】

【表１】

		鋳造方法 材質	水冷 モールド比	800～600℃冷却速度 (℃／秒)	インゴット厚さ (mm)	主相 長軸方向粒径 (μm)	主相 短軸方向粒径 (μm)	主相 体積割合 (%)	晶領域 間隔 (μm)	晶領域 Rの少ない相の短径 (μm)	磁気特性 Br (KG)	磁気特性 iHc (kOe)	磁気特性 (BH)max (MGOe)
実施例	1	銅製	無 20	17	5	200～1000	20～100	85	10～30	1	12.8	20.0	39.8
	2	銅製	有 10	12	5	200～1000	20～100	83	10～40	2	12.7	19.3	38.8
	3	鉄製	有 20	8	10	300～1500	30～150	92	10～50	2	12.7	19.1	38.5
	4	遠心鋳造		未測定	2～3	300～1000	30～160	98	10～30	1	12.8	19.5	39.5
	5	比較例2を900℃×1hで熱処理		10	20	300～1500	30～200	80	30～200	3	—	18.0	37.5
	6	単ロール		未測定	0.1～0.2	30～50	2～8	70		1以下			
比較例	1	銅製	無 5	3	5	200～1000	20～100	81	10～40	5	12.5	17.0	36.5
	2	鉄製	有 5	1	20	300～1500	30～200	80	30～200	>5	12.6	15.5	35.2
	3	比較例2を900℃×1hで熱処理		3	20	300～1500	30～200	80	30～200	>5	-	15.1	34.9
	4	比較例2を600℃1hで熱処理		ガス直接吹き付け	20	300～1500	30～200	80	30～200	>5	-	15.5	35.1

【００３５】

【発明の効果】

本発明によれば、高性能希土類磁石用原料として最適な原料合金を複雑な工程、装置を用いることなく製造することが可能となり、極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明による合金の顕微鏡組織を模式的に示す図である。

【図２】従来の合金の顕微鏡組織を模式的に示す図である。

【図３】本発明による合金の共晶領域の組織を拡大して示した模式図である。

【図４】従来の合金の共晶領域の組織を拡大して示した模式図である。

【符号の説明】

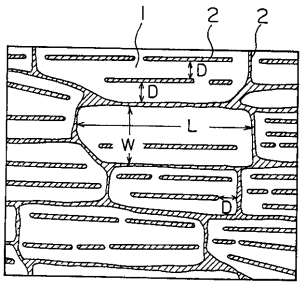
1　$R_2Fe_{14}B$柱状晶

2　共晶領域

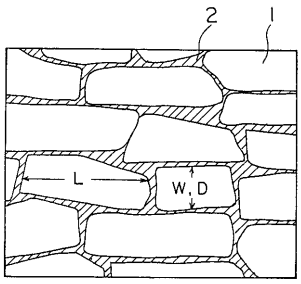
3　Ｒの含有量がより多い相

4　Ｒの含有量がより少ない相

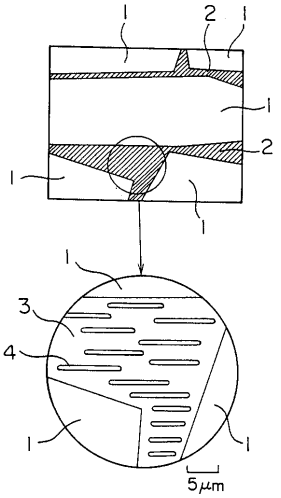
【図１】



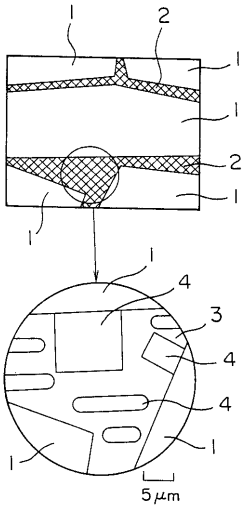
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

審査官　蛭田　敦

(56)参考文献　特開平０５－２９５４９０（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２２２４８８（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０１３０７８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C22C 38/00