

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5093215号
(P5093215)

(45) 発行日 平成24年12月12日(2012.12.12)

(24) 登録日 平成24年9月28日(2012.9.28)

(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

請求項の数 1 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2009-268943 (P2009-268943)	(73) 特許権者	000003207
(22) 出願日	平成21年11月26日(2009.11.26)		トヨタ自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2011-114149 (P2011-114149A)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(43) 公開日	平成23年6月9日(2011.6.9)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成23年5月18日(2011.5.18)		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	100113918
			弁理士 亀松 宏
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 焼結希土類磁石の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

希土類磁石組成の合金溶湯の急冷凝固により作製した平均結晶粒径10～200nmの多結晶相の薄片と、該薄片の表面に形成され、該多結晶相より融点が高い低融点相とから成る原料を焼結する焼結希土類磁石の製造方法であって、

前記急冷凝固を単ロール法によって行い、前記薄片の、該単ロールに接触する面とは反対側の面に前記低融点相を形成することを特徴とする焼結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、ナノサイズの結晶粒径を有する多結晶相から成る焼結希土類磁石の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ネオジム磁石(Nd₂Fe₁₄B)で代表される希土類磁石は、磁束密度が高く極めて強力な永久磁石として種々の用途に用いられている。ここで、更に優れた磁気特性を得るために、ナノサイズの結晶粒径を確保する必要がある。

【0003】

焼結により希土類磁石を製造する代表的な方法として、下記プロセスが知られている。

【0004】

1) 希土類磁石の組成を有する合金溶湯を単ロール法、双ロール法等により急冷凝固させて薄片(急冷リボン)を形成する。

【0005】

2) 薄片を粉碎して粉末とし、加圧焼結等の焼結によりバルク体とする。

【0006】

しかし、下記の点で問題があった。

【0007】

上記1)の急冷凝固時に、形成される急冷リボンにアモルファス相が存在すると、これを結晶化するために600以上で熱処理すなわち上記2)の焼結をする必要があり、その際にナノ組織が粗大化する。

10

【0008】

例えば特許文献1には、焼結希土類磁石を製造する方法として、単ロール法で作製した急冷リボンに粉末を用いて、800という高温でホットプレスにより焼結を行っている。一般に急冷するとアモルファス相が生じるので、バルク体全体を結晶化するために上記のような高温での焼結を行っている。そのため、結晶粒径の粗大化が予想される。

【0009】

そこで、低温焼結を可能にするために、急冷リボンにリボン本体より融点が高い低融点相を被覆することが考えられる。急冷リボンに粉末の表面に低融点相が存在することで、焼結時に粉末粒子の表面に液相が存在し、低温での焼結が可能になる。

20

【0010】

特許文献2には、急冷を双ロール法で行なうことが開示されている。双ロール法では、急冷リボンの表面に低融点相が形成されず、内部に形成される。

【0011】

特許文献3、4には希土類磁石にDyを電析で被覆すること、有機溶媒にDy塩化物を溶解して用いることが開示されている。この方法では、Dy電析層が厚さ数 μm と急冷リボンと同等の厚さになり、Dyの内部拡散によりDy含有希土類磁石を作製するには有効であるが、他の組成の希土類磁石一般に対して低融点相として適した数nmの厚さにはできない。すなわち、サブミクロン更にはナノサイズの厚さで電析層を形成するには、低金属イオン濃度で低電流での電解析出が必要であるが、Nd、Dyに代表される希土類金属は還元電位が低いため、溶媒中の溶存水分が分解されてしまい、電析を行なうことができない。

30

【0012】

特許文献4には、更に熔融塩としてイオン性液体も開示されている。熔融塩の熱により結晶粒が粗大化する虞があり、低融点相の形成方法としては適さない。

【0013】

また、特許文献5には希土類磁石の表面めっき液として無水有機溶媒を用いることが開示されている。低融点相の電析に資する知見は開示されていない。

【0014】

結局、上記いずれの特許文献にも、ナノサイズの結晶粒径を達成するために、低温焼結を可能にする知見は何ら開示も示唆もない。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】特開平09-139306号公報

【特許文献2】特許02693601号

【特許文献3】特開2007-288020

【特許文献4】特開2007-288021

【特許文献5】特許02779830号

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明は、ナノサイズの結晶粒径を確保できるように、低温での焼結を可能とした焼結希土類磁石の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0017】

上記の目的を達成するために、本発明の焼結希土類磁石の製造方法は、希土類磁石組成の合金溶湯の急冷凝固により作製した平均結晶粒径10～200nmの薄片状の多結晶相と、該多結晶相の表面に形成され、該多結晶相より融点が高い低融点相とから成る原料を焼結することを特徴とする焼結希土類磁石の製造方法。

10

【発明の効果】

【0018】

希土類磁石組成の合金溶湯を、平均結晶粒径10～200nmのナノサイズの薄片状多結晶相となるように急冷凝固させ、薄片状多結晶相の表面にこの多結晶相より融点が高い低融点相を形成し、これを原料として焼結を行なうので、多結晶相の融点より低温で焼結が進行し、多結晶相の粗粒化が起きず、凝固時のナノサイズを維持できる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】図1は、(1)単ロール法および(2)双ロール法の場合の凝固方向と低融点相の形成位置との関係を示す模式図である。

20

【図2】図2は、単ロール材と双ロール材について、破断面のSEM像およびBSE像を示す写真である。

【図3】図3は、単ロール法における急冷リボンの急冷凝固過程を示す模式図である。

【図4】図4は、単ロール材と双ロール材について、焼結過程における温度と変位の推移を比較して示すグラフである。

【図5】図5は、電解析出装置の模式図である。

【図6】図6は、リボン破断面のSEM-EDXによる元素マッピングの結果を示す写真である。

【図7】図7は、リボン表面の析出物のSEM像およびBSE像とそのEDXスペクトルを示す写真とチャートである。

30

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明の構成要件を以下に説明する。

【0021】

<希土類磁石組成・組織>

本発明の製造方法は、適用対象とする焼結希土類磁石の組成を限定する必要はない。適用対象の一つの代表例は、下記のように表される。

【0022】

組成式： $R_a H_b F e_c C o_d B e M_f$

R：Yを含む希土類元素の少なくとも1種

40

H：DyおよびTbの重希土類元素の少なくとも1種

M：Ga、Zn、Si、Al、Nb、Zr、Ni、Cu、Cr、Hf、Mo、P、CおよびMgの少なくとも1種

13 a 20

0 b 4

c = 100 - a - b - d - e - f

0 d 30

4 e 20

0 f 3

本発明の焼結希土類磁石は、上記各元素を意図した合金成分として含み、それ以外に原

50

料および製造工程から不可避免的に混入する不可避免の不純物を含む。不可避免の不純物は本発明の焼結希土類磁石の特性および製造過程に実質的に影響を及ぼさないようにできるだけ含有量を少なくすることが望ましい。

【0023】

本発明の製造方法により製造される焼結希土類磁石は、多結晶相から成る主相と、その結晶粒界に生成した粒界相とから実質的に成る。上記の代表的な組成の場合、主相および粒界相は下記のとおりである。

【0024】

主相 : $(RH)_2(FeCo)_{1.4}B$ 相

粒界相 : $(RH)(FeCo)_4B_4$ 相、RH相

<急凝固>

本発明においては、急凝固を下記のように行なう。

【0025】

すなわち、急冷における冷却速度は、ナノサイズの結晶粒径を有する結晶相が生成する程に十分大きい、アモルファス相が生成する程には大きくない範囲の冷却速度とする。アモルファス相が生成すると、これを結晶化するために熱処理が必要になり、その際に結晶粒が粗大化する虞があるからである。

【0026】

ナノサイズとは、単磁区粒子径以下であり、 $10\text{nm} \sim 200\text{nm}$ 、望ましくは $10\text{nm} \sim 50\text{nm}$ である。

【0027】

<低融点相>

低融点相は、多結晶相よりも低融点であり、焼結希土類磁石の特性に悪影響を及ぼさない材質であればよい。

【0028】

低融点相を用いる意図は、焼結時に多結晶相より低温で液相を形成し、低温での焼結を促進させることである。したがって、焼結原料である急冷リボン(薄片)の表面に存在させる必要がある。

【0029】

低融点相の厚さは $50\text{nm} \sim 1000\text{nm}$ 程度であり、体積分率で下地となる多結晶相の3%以内程度であることが望ましい。低融点相の割合が多過ぎると、磁気特性が著しく劣化する。

【0030】

低融点相の形成方法としては、(1)急凝固過程での偏析を利用する方法と(2)急冷リボンに後から形成する方法を用いることができる。

【0031】

(1)急凝固過程での偏析を利用する方法

急凝固を行なう方法として、単ロール法および双ロール法があるが、急冷リボンの表面に低融点相を形成するには、単ロール法を行なう必要がある。これは、急冷過程で急冷リボンのロール接触面からフリー面へ向けて凝固が進行し、最終凝固位置となるフリー面が最も低融点の組成となる偏析を利用するものである。実施例において更に詳細に説明する。

【0032】

(2)急冷リボンに後から形成する方法

急凝固によって作製した急冷リボンの片面または両面に、電解析出、スパッタリング、コールドスプレー、化学還元法などによって、低融点相を形成することができる。電解析出法について、実施例において詳細に説明する。

【0033】

低融点相の組成は、方法(1)の場合は、製造する焼結希土類磁石の組成で急凝固時の最終凝固部の組成に限定される。これに対して方法(2)の場合は、焼結希土類磁石の

10

20

30

40

50

組成による制限を受けずに多種多様な組成を用いることができる。

【0034】

一例を示せば、代表的な組成 $Nd_2Fe_{14}B$ の焼結希土類磁石の場合、急冷リボンの結晶相 $Nd_2Fe_{14}B$ の融点 1155 よりも融点が高い低融点相としては、方法(1)で急冷凝固時に形成できるものとして、Nd相(融点1021)あるいはNdが高濃度で偏析した最終凝固相に限定される。

【0035】

方法(2)では上記の限定は不要となり、上述のNdは勿論のこと、それ以外に下記のような多種多様な組成物が適用できる。すなわち、焼結基土類磁石の磁気特性に悪影響を及ぼさないものなら、金属単体でも、合金でも、共晶化合物などであってよく、例えばNdGa(651)、DyCu(790)、DyAl(636)、Cu(1085)、Al(660)、Zn(420)、NdCu(520)、NdAl(635)、NdNi(690)、NdFe(640)などが考えられる。カッコ内の各数値は融点である。

10

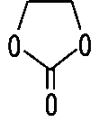
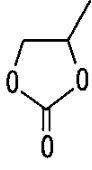
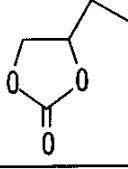
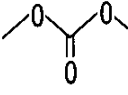
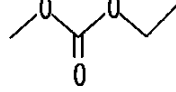
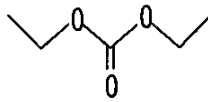


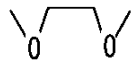
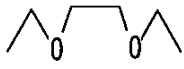
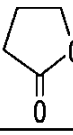
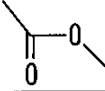
【0036】

方法(2)において電解析出の電解液としては、従来の熔融塩ではなく、有機溶媒またはイオン性液体を用いることが望ましく、希土類元素を還元析出させる場合はその還元電位に耐え得る(分解しない)溶媒であることが望ましい。そのような電解液の代表例を表1に示す。

【0037】

20

【表 1】

表 1		
分類	名称	構造式
環状炭酸エステル	エチレンカーボネート (EC)	
	プロピレンカーボネート (PC)	
	ブチレンカーボネート (BC)	
鎖状炭酸エステル	ジメチルカーボネート (DMC)	
	エチルメチルカーボネート (EMC)	
	ジエチルカーボネート (DEC)	
環状エーテル	テトラヒドロフラン (THF)	
	1, 3-ジオキサラン (DOXL)	
鎖状エーテル	1, 2-ジメトキシエタン (DME)	
	1, 2-ジエトキシエタン (DEE)	
環状エステル	γ-ブチロラクトン (GBL)	
鎖状エステル	酢酸メチル (MA)	

【 0 0 3 8 】

電解析出に用いる電解液中に水分が含まれていた場合、水の分解電位よりも低電位側の元素を還元しようとするすると水のほうが優先的に分解してしまう。そのため、希薄な金属イオン濃度では電解析出を行なうことができない。その対策として、電解液中の水分をモレキュラーシーブ等によって除去した後の水分濃度 100 ppm 以下、望ましくは 50 ppm 以下の電解液を使用することで、水の分解を最小限に抑制可能になる。また、大気中が

10

20

30

40

50

らの水分の溶解を避けるために、不活性雰囲気下で電析を行なう必要があり、特に酸素濃度および水素濃度がいずれも 1 ppm 以下の雰囲気下で電析を行いことが望ましい。

【0039】

すなわち、従来の電析法では 1 μm 以下の膜厚を付与することは困難であったが、上記の電析方法によれば金属イオン濃度、電流、電析時間を調整することで、1 μm 以下、望ましくはナノオーダーの膜厚での付与も制御できる。これにより、厚さ数 μm の薄片である急冷リボンに、前記の望ましい厚さ (50 nm ~ 1000 nm) あるいは体積分率 (多結晶相の 3 vol% 以内) で低融点相を付与することができる。

【0040】

また、本発明によれば、焼結原料となる急冷凝固リボンが結晶質であるため、アモルファス相の結晶化を必要としないので、従来そのための熱処理を兼ねて 600 以上で行なっていた高温焼結は必要ない。

10

【0041】

焼結は加圧焼結により行なうことが望ましく、その際の圧力は 40 MPa ~ 300 MPa 程度が望ましい。

【0042】

焼結開始までの昇温速度は、結晶粒の粗大化を防止するために速い方が望ましく、20 / min 以上であることが望ましい。

【実施例】

【0043】

20

〔実施例 1〕

本発明により単ロール法で急冷リボンを作成した。また、比較のために双ロール法で急冷リボンを作製した。単ロール法および双ロール法の詳細を説明する。

【0044】

図 1 に (1) 単ロール法および (2) 双ロール法の場合の凝固方向と低融点相の形成位置との関係を模式的に示す。図中に吹き出し中に示したのは、急冷リボンの部分断面拡大図である。

【0045】

図 1 (1) の単ロール法では、溶湯ノズル N から単ロール R の外周面に合金溶湯を吐出させると、溶湯はロール R によって片側から急冷されて凝固し急冷リボン QR としてロール回転方向 RD に沿って単ロール R の外周面から飛び出す。吹き出し中に拡大して示したように、ロール R による冷却方向 SD はロールに接触するロール面 RS からロールに接触しないフリー面 FS に向かい、SD 方向に沿って凝固が進行する。そのため、フリー面 FS が最終凝固位置となり、断面内で最も低融点の組成となる。すなわち、このような急冷過程においても、急冷リボン QR の厚さ方向に沿って偏析が生じ、多結晶相 CP の片面に低融点相 LM が形成される。このように、単ロールによる急冷凝固を行なうと、焼結原料となる急冷リボンの片面に低融点相が形成され、低温焼結を促進する作用が得られる。

30

【0046】

図 1 (2) の双ロール法では、溶湯ノズル N から一對のロール R1 と R2 の外周面の間に溶湯を吐出させると、溶湯はロール R1、R2 によって両側から凝固し急冷リボン QR としてロール回転方向 RD に沿って間隙から飛び出す。吹き出し中に拡大して示したように、一對のロール R1、R2 による冷却方向 SD1、SD2 は、一對のロール R1、R2 にそれぞれ接触する両側のロール面 RS から急冷リボン QR の厚さの中心に向かい、凝固は急冷リボン QR の両面から厚さの中心に向かって進行する。そのため、急冷リボン QR の厚さ中心が最終凝固位置となり、断面内で最も低融点の組成となる。したがって、双ロールによる急冷凝固では、急冷リボンの表面に低融点相を形成することができず、低温焼結を促進する作用は得られない。

40

【0047】

図 1 の方法により表 2 の条件で、単ロール法では組成 Nd_{1.5}Fe_{7.0}B_{1.4}Ga の急冷リボンを作製し、双ロール法では組成 Nd_{1.2}Fe_{8.1}B₆Nb の急冷リボンを作製し

50

た。

【 0 0 4 8 】

【 表 2 】

表 2

ノズル径	0.6mm
クリアランス	0.7mm
噴射圧力	0.4kg/cm ³
ロール速度	2350rpm
溶解温度	1450℃

10

【 0 0 4 9 】

作製した各急冷リボンを液体窒素中で破断し、破断面をSEMにて観察した。図2にSEM像とBSE像を示す。

【 0 0 5 0 】

BSE像に現れているように、単ロール材はフリー面（図中の上面）側の表面直下にNdリッチの低融点相（列状に並んだ白色の斑点）が存在することが分かる。融点は、主相Nd₂Fe₁₄BNdが1155であるのに対して、Ndが1021、NdGaが651である。一方、双ロール材は断面中央付近にNdリッチの低融点相（白色斑点）が存在する。すなわち図1を参照して上述したように、単ロール法による急冷リボンは一方の表面（フリー面）に低融点相（Ndリッチ相）が形成され、双ロール法による急冷リボンは内部に低融点相（Ndリッチ相）が形成される。

20

【 0 0 5 1 】

図3に、単ロール法における急冷リボンの急凝固過程を模式的示す。図の左端（1）から右端（5）に向けて時間経過に伴い急冷リボンのロール面からフリー面にかけて断面内で凝固が進行する状態を示す。冷却方向（凝固方向）は左端に示したように、図の下端（ロール面）から上端（フリー面）に向かう方向である。すなわち、合金溶湯が単ロール外周面に接触した直後には左端（1）に図示するように溶湯中で結晶相（主相）が核生成し、（2）～（3）の段階で次第に結晶相（主相）が成長し、段階（4）で粒界相が生成して多結晶相が形成され、溶湯（融液）部分はフリー面側のみに残留する状態となり、右端の段階（5）ではフリー面側の融液が最終的に凝固して低融点相（Ndリッチ相）となる。

30

【 0 0 5 2 】

本発明の単ロール材および比較用の双ロール材を用いそれぞれSPS焼結を行なった。焼結条件は、真空雰囲気：10⁻²Pa、加圧圧力：100MPa、昇温速度：60/minであった。

【 0 0 5 3 】

図4に、単ロール材と双ロール材について、焼結過程における温度と変位の推移を比較して示す。変位（図の縦軸）は下向きの変位が膨張、上向きの変位が収縮に対応する。

40

【 0 0 5 4 】

図示したように、両材共に加熱開始から温度上昇に伴って徐々に熱膨張し、ある温度（図中「 \square 」で表示）で焼結の開始により収縮に反転し、焼結の完了に伴い収縮が完了する。

【 0 0 5 5 】

したがって、図4から、比較例の双ロール材は、焼結開始温度が600、焼結完了温度が700であることが分かる。これに対して本発明の単ロール材は、焼結開始温度が400、焼結完了温度が570であることが分かる。すなわち、本発明により単ロール法で急冷リボンを作製したことにより、双ロール法に比べて焼結開始温度が600から400に大幅に200低下した。また上記の焼結完了温度は密度95%以上を得る

50

ために必要な温度であり、双ロール法の700 から単ロール法の570 に顕著に低下した。

【0056】

焼結完了後の結晶粒径は、本発明による単ロール材から焼結したサンプルは平均結晶粒径51nmであり、結晶粒径の粗大化が防止できた。これに対して、比較例の双ロール材から焼結したサンプルは平均結晶粒径93nmであり、顕著な粗大化が認められる。

【0057】

〔実施例2〕

実施例1と同様にして、単ロール法で組成Nd_{1.5}Fe_{7.7}B₈の急冷リボンを作製し、その表面に図5の電解析出装装置を用い低融点相AlDy合金を形成した。

10

【0058】

電解液(溶媒)として、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の混合液(EC:DEC)を用いた。電析させるAl、Dyの塩を下記の量でこれに溶解させた。

【0059】

電析物質の塩: AlCl₃ 0.02mol/L
DyCl₃ 0.02mol/L

図5に示すように、極低酸素下で電解析出装装置の作用電極Wに急冷リボンNd_{1.5}Fe_{7.7}B₈を設置した。

【0060】

酸素や水分との反応によりDy(電解質)、Li箔(対向電極C、参照電極RE)の酸化および水酸化が生じるのを防止するために、薬液混合はグローブボックス内で、電流-電位曲線測定はAr充填したガラス製デシケータ内で、それぞれ実施した。

20

【0061】

+1.2Vで4hrその後+0.4Vで4hrの電解析出を行い、急冷リボンNd_{1.5}Fe_{7.7}B₈の表面にAlとDyを析出させた。

【0062】

得られたリボンをエタノールで洗浄後、組織をSEM-EDXにて観察した。

【0063】

図6および図7に観察結果を示す。

30

【0064】

図6は、リボン破断面のSEM-EDXによる元素マッピングの結果を示しており、急冷リボンの表面にAl-Dyが濃化していることが確認できる。図7は、リボン表面の析出物とそのEDXスペクトルを示しており、AlとDyが同時に検出されたことでAlDy合金が形成されたことが確認された。付与された膜厚は200nm~300nmであった。

【0065】

急冷リボンの多結晶相Nd_{1.5}Fe_{7.7}B₈中のNd₂Fe_{1.4}B相の融点1155に対して、AlDy相(融点636)が低融点相として作用することにより、実施例1の低融点相と同様に低温での焼結を可能とし、多結晶相Nd_{1.5}Fe_{7.7}B₈の結晶粒の粗大化を防止する。

40

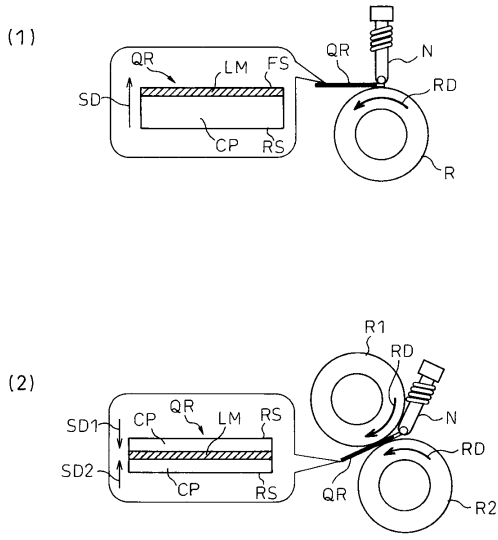
【産業上の利用可能性】

【0066】

本発明によれば、ナノサイズの結晶粒径を確保できるように、低温での焼結を可能とした焼結希土類磁石の製造方法が提供される。

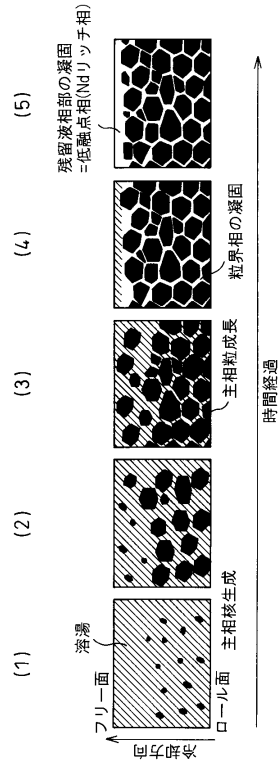
【 図 1 】

図 1



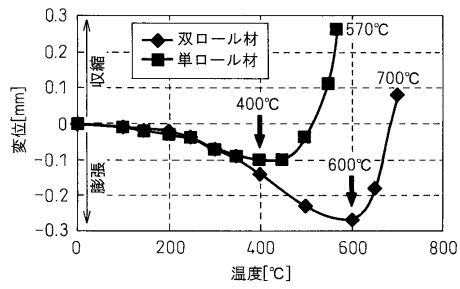
【 図 3 】

図 3



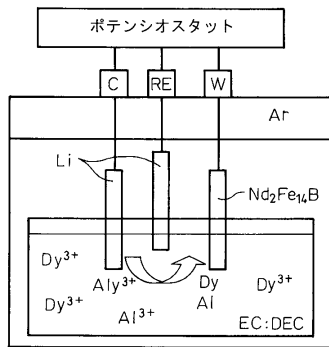
【 図 4 】

図 4



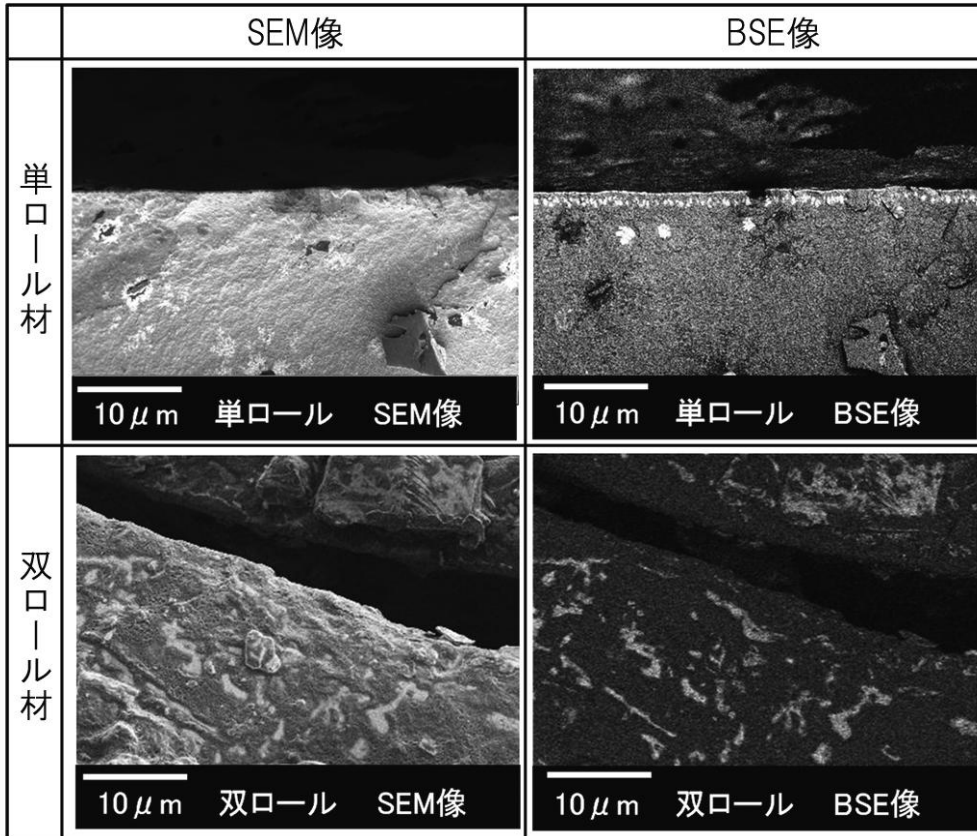
【 図 5 】

図 5



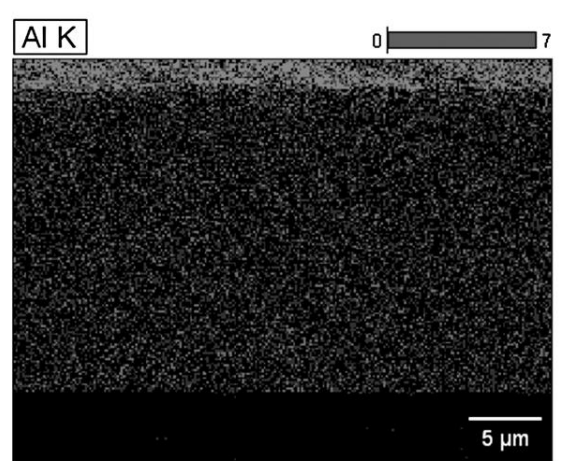
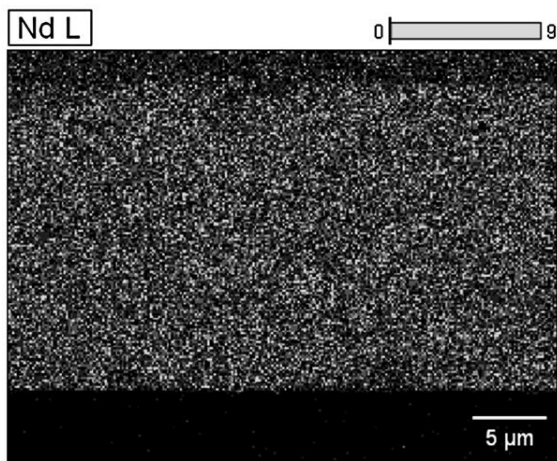
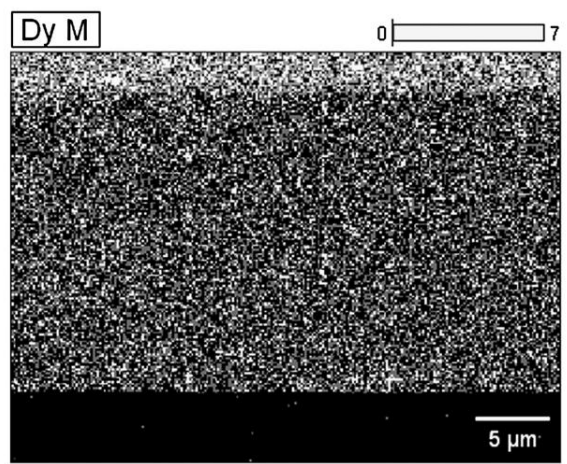
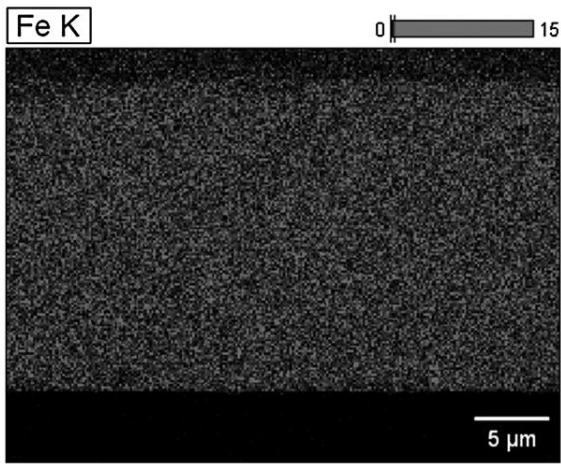
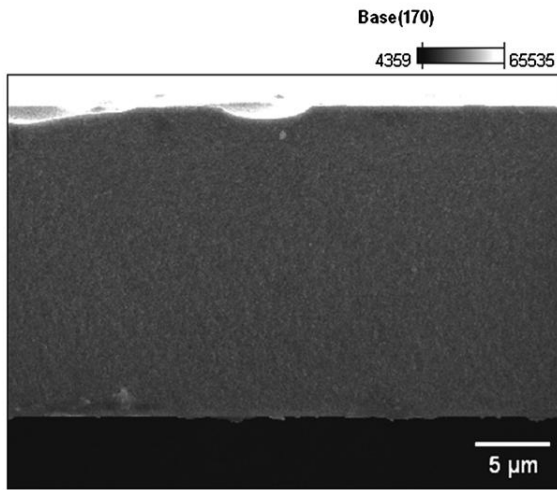
【図2】

図2



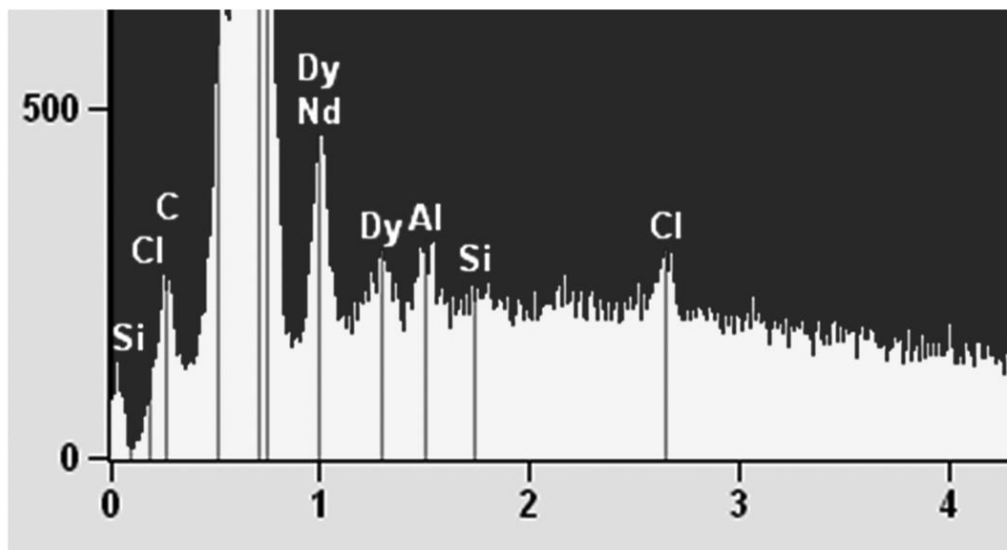
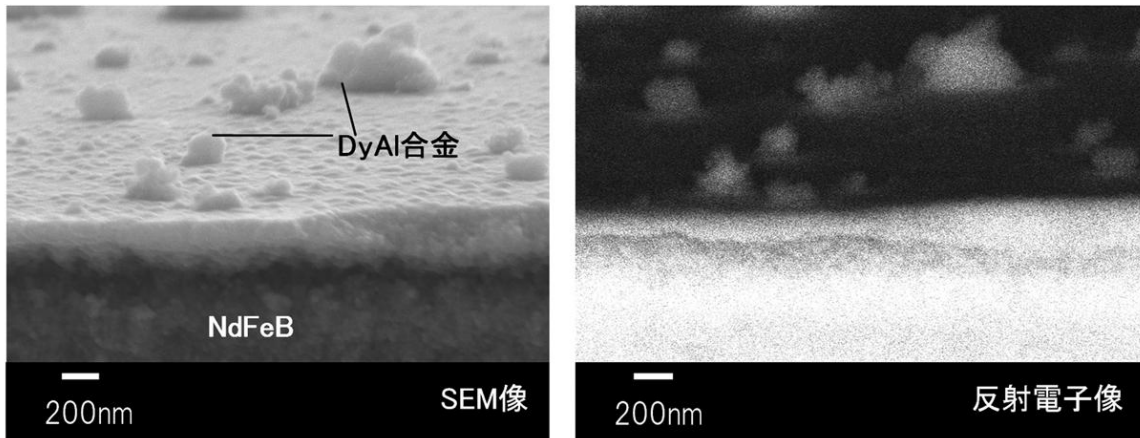
【 6 】

6



【図7】

図7



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 岸本 秀史
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 田中 純一

- (56)参考文献 特開2008-130802(JP,A)
特開2003-226944(JP,A)
特開2003-293097(JP,A)
特開2007-288021(JP,A)
特開2005-272924(JP,A)
特開平07-066021(JP,A)
特開2000-026901(JP,A)
特開昭64-055806(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01F	1/00	-	1/117
H01F	1/40		
H01F	7/00	-	7/02
H01F	41/00	-	41/04
H01F	41/08	-	41/10
B22F	1/00	-	9/30
C22C	1/04	-	1/05
C22C	33/02		