

# 希土類磁石Pr-Fe-B合金鑄塊の マクロ組織制御と磁気特性

吉田 千里\*・神戸 章史\*<sup>2</sup>・竹鼻 直人\*<sup>3</sup>・尾上 俊雄\*<sup>4</sup>

Macrostructure Control and Magnetic Property of  
Rare-earth Magnet Pr-Fe-B Alloy Ingot

Chisato YOSHIDA, Shouji KAMBE, Naoto TAKEHANA and Toshio ONOYE

**Synopsis :** In order to produce the high quality rare-earth magnet, macrostructure control of Pr-Fe-B alloy ingot was carried out. Production method of this alloy consists of melting, casting, hot rolling and heat treatment. The columnar structure of ingot is necessary to obtain the high magnetic properties. The columnar structure was produced by two kinds of method. One is thin plate casting and the other is directional solidification. By the thin plate casting sound and columnar structure ingot was produced. This alloy is cooled rapidly from the liquidus temperature to the peritectic temperature and then cooled slowly below the peritectic temperature because this alloy is brittle. By this method the columnar structure was produced and the crack of this thin plate was protected.

In order to decrease the production cost of ingot, 400kg large size ingot was produced by the directional solidification using the hot top heating. The temperature gradient in ingot was so increased by the hot top heating that the large part of ingot showed the columnar structure. The magnetic properties such as (BH) max and iHc were improved by the hot top heating.

**Key words :** rare-earth magnet ; columnar structure ; thin plate casting ; directional solidification ; Pr-Fe-B alloy ; hot top heating.

## 1. 緒言

希土類合金を主な構成要素とする希土類磁石は近年大きく発展し、高性能磁石として需要が大幅にのびている。この希土類磁石の代表例としてNd-Fe-B合金<sup>1)</sup>があるが、PrはNdと同様の性能を有しかつPrは豊富に存在する希土類元素であるためここではNdのかわりにPrを用いたPr-Fe-B合金磁石を対象材料とした。

希土類磁石の製造方法は磁場中で粉末を成形することにより異方性化する粉末冶金的手法が一般的であるが、新たな方法として鑄塊に直接熱間加工を加えることにより異方性磁石を得る技術が、まだ実用化に至ってはいないものの、煩雑な粉末工程を経ること無く、かつ生産性に優れた方法として注目されている。加工法としてはプレス<sup>2)</sup>、圧延<sup>3)</sup>、押し出し<sup>4)</sup>などが試みられているが、生産性の観点から圧延による方法が有利といえる<sup>5)</sup>。

ここで採用した方法は溶解—鑄造—圧延—熱処理からなる量産型のプロセスである。Pr-Fe-B合金を溶解後、柱状晶組織をもつ鑄塊を製造し、その柱状晶の発達方向と垂直

方向に熱間加工を行って結晶を配向させて磁気特性を向上させさらに熱処理を行う工程である。高い磁気特性の磁石を得るためには、柱状晶が一方方向に発達すると共に鑄塊組織が微細でかつ鑄塊に割れ欠陥のないことが要求されている。

本研究の目的は熱間圧延法による高性能希土類磁石の製造技術を確立する一環として、鑄塊組織が微細で柱状晶が一方方向に発達し、かつ鑄塊割れのない健全な鑄塊を得る技術を確立することである。

本稿では鑄造方法として微細柱状晶が得られる薄板鑄造法と、大型化が可能な方向性凝固法を採用し、これらの方法において鑄造条件が鑄塊組織に及ぼす影響および鑄塊組織と最終的に得られる磁石の磁気特性との関係について報告する。

## 2. 薄板鑄造法による磁石鑄塊の作製

### 2.1 実験方法

熱間加工法を用いる希土類磁石製造法の概略をFig. 1に

平成8年3月18日受付 平成8年7月15日受理 (Received on Mar. 18, 1996; Accepted on July 15, 1996)

\* (株)神戸製鋼所材料研究所 (現:(財)素形材センター) (Materials Research Laboratory, Kobe Steel Ltd., now The Materials Process Technology Center, 3-5-8 Shiba Park Minato-ku Tokyo 105)

\* 2 (株)神戸製鋼所材料研究所 (現: KTIセミコンダクター(株)) (Materials Research Laboratory, Kobe Steel Ltd., now KTI Semiconductor Ltd.)

\* 3 (株)神戸製鋼所機械研究所 (現:(株)コベルコ科研) (Mechanical Engineering Laboratory, Kobe Steel Ltd., now Kobelco Research Institute, INC.)

\* 4 (株)神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Laboratory, Kobe Steel Ltd.)

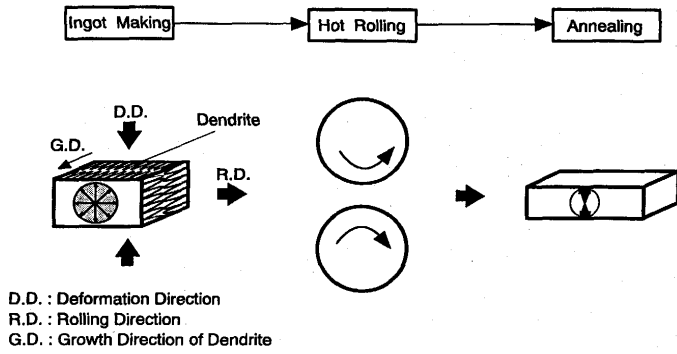


Fig. 1. Production process for Pr alloy magnet.

示す。この方法は溶解—鑄造—圧延—熱処理の工程から成る。Pr-Fe-B磁石において、磁気特性を担うのは $Pr_2Fe_{14}B$ 金属間化合物相である。この相は正方晶の構造をもち、そのC軸方向が磁化容易軸方向となっている。この磁化容易軸の集積度が配向度として磁気特性を決定する重要な因子となっている。

圧延前の鑄塊では、磁化容易軸は柱状晶の成長方向と垂直方向に2次元的に分布している。この鑄塊を圧下方向が柱状晶の成長方向と垂直になるように圧延することにより、磁化容易軸が圧下方向に揃えられ、鑄塊は異方性化される。さらに、圧延後の熱処理で歪みを解放し、組織を調整することにより磁気特性は大きく改善される<sup>3)</sup>。

ここで用いられる鑄塊は主相である $Pr_2Fe_{14}B$ 相とこれを取り囲む粒界相の2相から構成されている。粒界相は主相と比べ希土類リッチな組成で融点が比較的低く、圧延温度では液相となっているため鑄塊は固液共存状態で圧延されることになる。このことが、難加工材であるPr-Fe-B合金の圧延変形を可能とし、さらに変形に伴う結晶配向や圧延後の熱処理による磁気特性の改善にも関与していると考えられている。

まずはじめに、磁気特性の向上にとって柱状晶組織とすることが必要であることを確認するために、同一溶湯を鑄型Aと鑄型Bに注入するFig. 2に示す実験を行った。鑄型Aでは銅鑄型の内面に薄いセラミックペーパーをはって緩冷却とし、鑄型Bは銅鑄型のままである。

次に薄板鑄造法による鑄塊作製の実験方法をFig. 3に示す。溶解炉は150kgの真空溶解炉を使用した。注湯方法は雨堰を使用して対向する銅板で構成する鑄型に溶湯を均一に注入し、4枚の薄板を同時に鑄造した。鑄込み温度は1873Kとし、鑄片厚さは20mmをこえる鑄片では、鑄片厚さ方向の中央部で等軸晶が生成することがあるので全面柱状晶となる最大厚さとしてすべて20mmとした。鑄型比すなわち鑄型厚さと鑄片厚さの比率は1~2とした。鑄型にはムライトを塗布し、鑄型予熱温度は573Kとした。溶解と鑄造条件をTable 1に、合金の成分組成をTable 2に示す。

一旦室温まで冷却した鑄塊を適当な大きさに切断後、軟

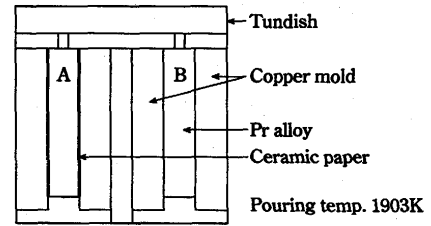


Fig. 2. Casting method for thin-plate ingots with columnar and equiaxed structures.

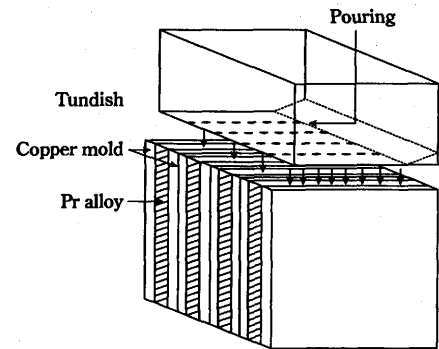


Fig. 3. Casting method of thin plate ingots.

Table 1. Casting conditions of thin plate ingot.

Melting furnace	150 Kg VIF
Pouring method	Shower gate
Pouring temperature	1873 K
Ingot size	435 * 435 * 20mm <sup>t</sup>
Mold material	Copper
Mold/Ingot ratio	1~2
Mold coating	Mullite
Preheating of mold	573 K

Table 2. Chemical composition of Pr alloy. (mass%)

Pr	Nd	B	Cu	Fe
31.0	0.54	0.83	1.46	Bal.

鋼製のカプセルに封入し1223Kで1時間加熱した後カプセルごと30%/パスの圧下率で4パス、合計76%の圧延加工を行った。また圧延中の温度低下を防ぐため、各圧延パス間にカプセルを1223Kで再加熱した。圧延後の熱処理は753Kで2時間とした。

磁気特性の測定は鑄塊および圧延材から一辺5mmの立方体を切り出し、4Tのパルス磁場で着磁した後B-Hトレーサでヒステリシス曲線を描かせることによって行った。鑄塊では立方体の一つの面は柱状晶の成長方向と平行にとり、鑄塊の磁気異方性を評価するために立方体の3方向について測定した。圧延材では圧下方向の磁気特性だけを測定した。

2・2 実験結果と考察

2・2・1 マクロ組織と磁気特性

柱状晶組織にすることの必要性を確認するために、Fig. 2 に示す実験を行った結果、Fig. 4 のように鑄型Aでは等軸晶、鑄型Bでは柱状晶が得られた。観察面は鑄塊横断面である。Fig. 4 には鑄塊の磁気異方性の指標としてMA (Magnetic Anisotropy Ratio)の値を併記した。MAを本研究では以下の様に定義した。

$$MA(\%) = \frac{I_{15}(X \text{ or } Y \text{ or } Z)}{I_{15}X + I_{15}Y + I_{15}Z} * 100 \dots\dots\dots (1)$$

$I_{15}$  : 一旦4 Tで着磁した後、外部磁場1.5Tでの磁化の強さ(G)

X, Y, Z : お互いに直交する3方向

Zは柱状晶の成長方向と平行

等軸晶では磁気配向度が3方向ともほぼ35%と一定であるが、柱状晶では鑄片板厚方向(Z)が20%と低くZと垂直な面、すなわち柱状晶の成長方向に垂直な面での面内磁気異方性を示している。

圧延-熱処理後の磁石の磁気特性を最大エネルギー積(BH)maxおよび保磁力iHcで比較すると鑄型Bでの柱状晶では、それぞれ24.0MGOe, 8.78KOeで、鑄型Aの等軸晶では13.9MGOeと8.34KOeであった。したがって磁気特性の向上には柱状晶が必要であることを確認することができた。

Fig. 5 は20mm厚さの鑄片横断面のマクロ組織に対する鑄込温度の影響である。観察面は鑄塊横断面である。鑄込温度は柱状晶生成に大きく影響する因子である。鑄込温度が1913Kでは柱状晶となっているが、鑄片/鑄型界面の一部で焼き付きがおこり柱状晶の方向が乱れることがある。鑄込温度が1853Kでは柱状晶となっているが、1773Kでは柱状晶組織の一部に等軸晶が生成している。したがって鑄込温度は1873Kを基準とした。

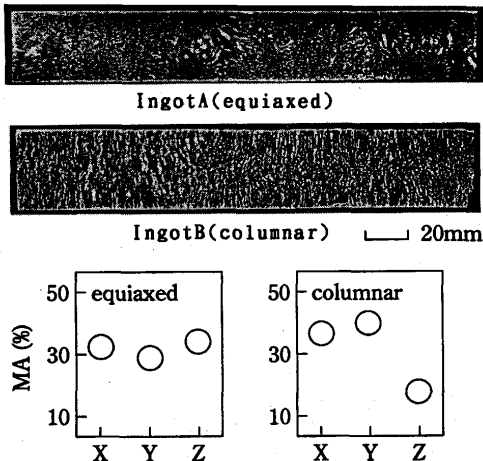


Fig. 4. Equiaxed and columnar structure of thin plate ingots and their magnetic anisotropy ratio.

Fig. 6 は鑄片の鑄込温度と磁気特性の関係である。本実験では、鑄込温度のみ変化させ圧延と熱処理条件は一定とした。3種類の注湯温度で作製した20mm厚の鑄塊の、上部(Top)、中央部(Mid)、下部(Bot)の2カ所ずつの合計6カ所の位置で磁気特性を示した。磁気特性の測定は鑄片を熱間圧延後熱処理を施した試料で行った。(BH)max, およびiHcがともに鑄込温度が高い鑄片のほうが良好な値である。(BH)maxの平均値は鑄込温度の低下とともに25.2MGOe, 22.7MGOe, 20.8MGOeと減少する。鑄造時のマクロ組織が最終的な磁石の磁気特性に大きな影響をおよぼしているのがわかる。

2・2・2 鑄片割れの原因と対策

本磁石の磁気特性を担うPr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B金属間化合物相は脆くて割れやすい相である。熱間圧延法に用いられるPr-Fe-B鑄塊は、このPr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相により主に構成されるため、20mm厚の薄板に鑄造した場合、鑄塊割れを生じやすく、その防止対策を行った。

①注湯方法は、タンディッシュにノズル穴の雨堰をつけた広幅注湯である。鑄型内に広幅注湯ができれば初期凝固段階で均一冷却でき割れの発生が抑えられる。

②鑄込温度は柱状晶組織の生成に大きく関係する(鑄込温度が高い方が柱状晶が大)が、割れにも関係する。低温では湯まわり不良のため鑄塊端部から割れが発生し、鑄込温度が高いと鑄型との焼き付きがおこる。

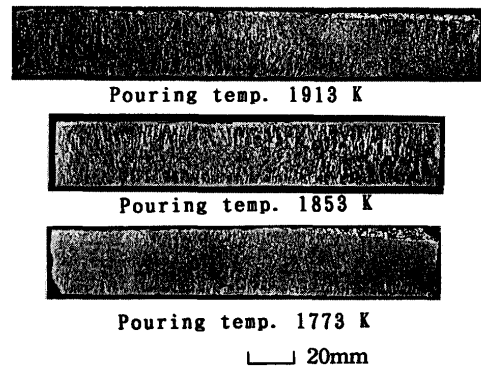


Fig. 5. Effect of pouring temperature on macro-structure of thin-plate ingots.

	(BH) max (MGOe)/iHc (KOe)					
	1913K		1853K		1773K	
Top	24.5/8.55	23.9/8.33	22.2/7.78	21.0/7.22	18.8/5.55	20.4/5.90
Mid	25.5/8.54	23.6/8.05	21.9/8.01	23.6/6.84	21.0/5.72	19.1/5.73
Bot	26.0/8.26	27.7/8.33	26.0/7.33	23.2/6.57	26.1/7.80	19.2/5.36

Fig. 6. Effect of pouring temperature on magnetic properties of hot-rolled and annealed magnets.

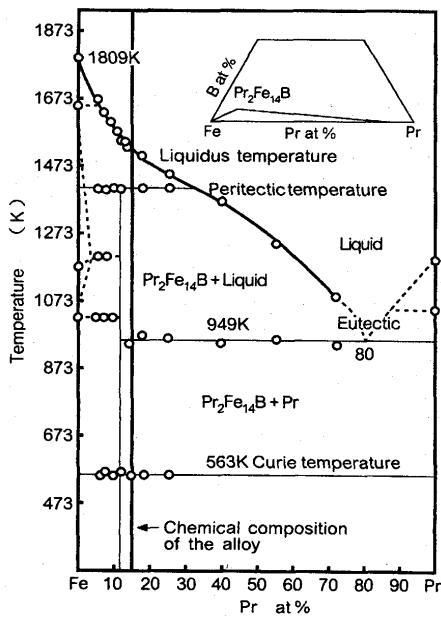


Fig. 7. Pr-Fe equilibrium diagram.

③ 鑄型比は、鑄型厚さと鑄塊厚さの比率である。液相線温度から包晶温度までで柱状晶の形態がほぼ形作られるので、包晶温度まで急冷した後、徐冷して割れを抑制した。この制御を鑄型比で行い、1.5~2が適当であった。

④ 塗型はアルミナとムライトを使用したか、ムライトの方が有効であった。アルミナは鑄型とのぬれが悪く塗型厚みにばらつきが生じやすい。溶湯を注入すると冷却のむらが生じそれが鑄片表面割れの原因となる。

⑤ 鑄型予熱温度は573Kを基準とした。鑄型の予熱は鑄片を徐冷する効果があり、鑄片割れを軽減する。以上の対策を施すことで鑄片の割れを防止できた。

ここで割れの原因の1つである金属間化合物 $Pr_2Fe_{14}B$ の生成について述べる。Fig. 7はPr-Fe合金の2元状態図である。これによると、1523Kで初晶のFeが生成し、1418Kで包晶反応がおこる。包晶反応が進行して初晶が金属間化合物 $Pr_2Fe_{14}B$ に変化する。Feを液相が取り囲み金属間化合物となる。Pr量はPr-Fe-B相における化学量論比よりも若干多く添加しているため最終凝固部では第2層としてPrリッチ相ができ、最終的には $Pr_2Fe_{14}B$ 相をPrリッチ相が取り囲むような組織となる。Prを多くする理由は以下のとおりである。Prリッチ相は融点が比較的低く、圧延温度では液相となっているため鑄塊は固液共存状態で圧延されることになる。このことが難加工材であるPr-Fe-B鑄塊の圧延を可能とし、また圧延による $Pr_2Fe_{14}B$ 相結晶の配向すなわち異方性化をもたらすのである。

### 3. 方向性凝固法による磁石鑄塊の作製

#### 3.1 実験方法

製造コスト低減のためには鑄塊の大型化が必要で、かつ

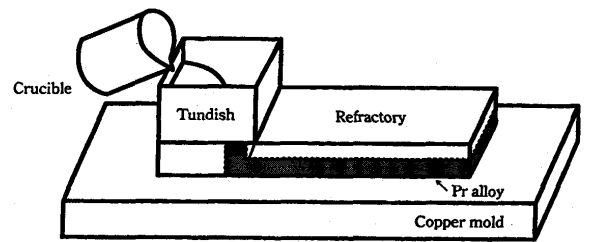


Fig. 8. Experimental method of directional solidification.

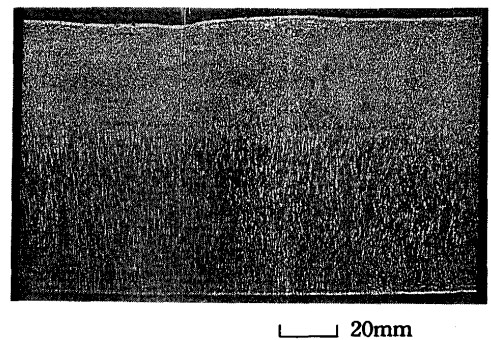


Fig. 9. Macrostructure of directional solidified ingot.

鑄塊を柱状晶とするためには、方向性凝固法が有効である。ここでは、Fig. 8に示す方向性凝固法を採用した。溶湯をタンディッシュでうけ、タンディッシュ下から雨堰で注湯した。溶湯が鑄型内に静かにはいるように、耐火物製の傾斜板に注湯した。板状の銅鑄型の上に溶湯を注入し鑄型から鑄片の高さ方向へ方向性凝固される。方向性凝固法で作製した鑄片の結晶成長方向に対する圧延方向は、前述の薄板鑄造法の場合と同様である。

#### 3.2 実験結果と考察

##### 3.2.1 マクロ組織

Fig. 9は150kgの溶湯を方向性凝固法で鑄造したときのマクロ組織である。鑄塊高さは110mmで鑄塊の半分の高さまで柱状晶が生成し、その上部は等軸晶である。鑄塊高さを110mm, 200mm, 300mmとして鑄造した時のマクロ組織のスケッチをFig.10に示す。柱状晶の領域は、どの鑄塊高さでも約50%であった。上部と下部の両方から冷却した場合も柱状晶は上部と下部合計で50%であった。鑄塊高さの変化で柱状晶率が変化しない現象は、伝熱だけでは説明できず、温度勾配や凝固速度などを考慮しなければならない。

凝固組織を決定するパラメータは温度勾配 $G$ ( $^{\circ}C/cm$ )と凝固界面成長速度 $R$ ( $cm/min$ )である。 $G/R$ を大きくすれば柱状晶となり、 $G \cdot R$ を大きくすれば、結晶粒が微細となる。柱状晶を十分にのばすにはホットトップをして $G$ を大きくし、また鑄塊組織を微細化するには鑄型冷却能を高め、かつ鑄塊高さを低くすればよい。ホットトップは溶湯の対流を低

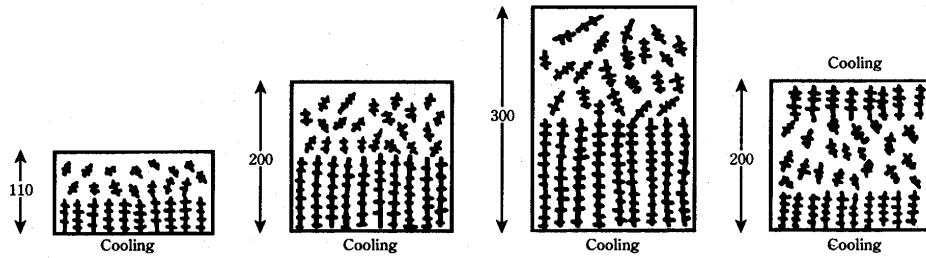


Fig. 10. Schematic illustration of macrostructure of directional solidified ingots.

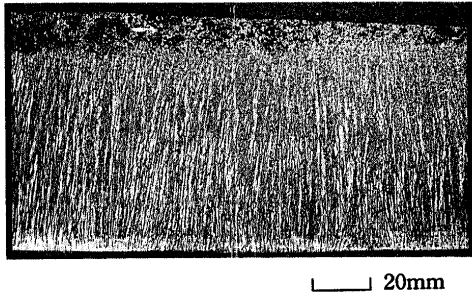


Fig. 11. Macrostructure of directional solidified ingot with hot top heating.

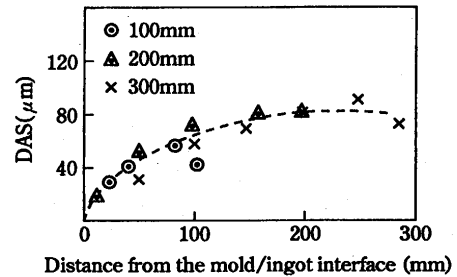


Fig. 13. Dendrite arm spacing (DAS).

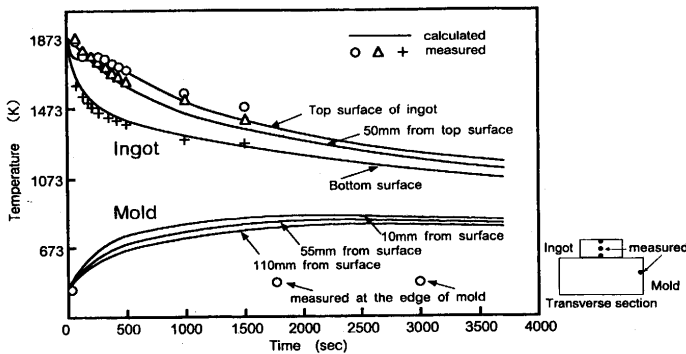


Fig. 12. Cooling curve of directional solidified ingot and mold.

減させる効果もあり、柱状晶生成にはすぐれた方策である。

そこで、柱状晶の拡大のため、鋳造時の鋳塊上部でホットトップを行った。鋳塊高さを低くすることで、凝固界面成長速度Rが大きくなり鋳塊組織の結晶粒微細化も得られる。さらに、製造コスト低減の一手段として溶解方法を真空溶解からアルゴン雰囲気の大気溶解へ変更した。

上記の考え方により、大気溶解炉で390kgのPr合金を溶解した。ホットトップには金属Al、SiO<sub>2</sub>とFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む発熱ボードを用いた。Prのような活性金属の溶解には一般に真空溶解炉が用いられるが、大気溶解にもかかわらず成分の変動はほとんど認められなかった。このようにして鋳造した鋳塊のマクロ組織写真をFig. 11に示す。鋳塊上部まで柱状晶が拡大している。ただ、鋳塊上部にブローホールが認められるのが欠点である。発熱ボードからの燃焼ガスの混入

が原因であるので、発熱ボードを電気ヒータに変えることで解決する。

Fig. 12は、鋳塊の2次元断面の有限要素法による凝固シミュレーションと実測値を示している。実線は計算値で、鋳塊上部、中央部、下部の3点と鋳型の3点である。実測値は図に示すように鋳塊3点と鋳型1点である。ただし本実験では、実験の都合から鋳型の測温を鋳塊鋳込み位置とははずれた端部で行った。鋳塊高さは110mmで鋳型厚さは220mmで計算した。鋳塊では計算値と実測値は近い値となっている。下部から中央部での温度勾配Gは55°C/cmで、凝固速度Rは0.22cm/minである。中央部から上部でのGは9°C/cm、Rは1cm/minである。一方、鋳型では計算値と実測値が大きな差がある。測温位置が鋳型の端部であるため低温になったことと、計算は2次元のため側面からの冷却が入らず実際より温度が高めになったためであろう。鋳塊では側面は耐火物で断熱されているため計算値と測定値に差が生じにくい。

### 3.2.2 デンドライトアーム間隔

Fig. 13はデンドライト2次元アーム間隔(DAS)の測定結果である。鋳塊高さが異なっても、鋳型/鋳塊界面からの距離によってDASはほぼ同様の値をとっている。距離が80mmでDASは40~50μmである。このことは、DASに相当する結晶粒の微細化には前述した鋳塊高さの減少(鋳型/鋳塊界面からの距離を小)が有効であることを意味している。ホットトップした鋳塊では下部が平均値32μmで20~30μmが多く、上部では平均値46μmで20~80μmが多い。ホットトップでは上部での粗大粒が懸念されたが、ホットトップなしの鋳塊と同様の粒径分布となった。前述した薄板鋳造の鋳塊で

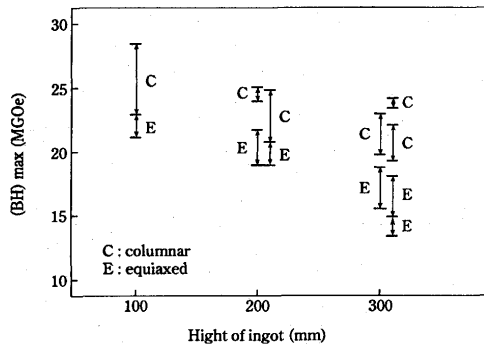


Fig. 14. Relationship between (BH) max and height of ingot.

Table 3. Magnetic properties of hot-rolled and annealed magnets made from directional solidified ingot with hot top heating.

Sample No.		(BH) max	iHc
No.1	Top	26.5 MGOe	11.1 KOe
	Mid	25.5	10.4
	Bot	28.8	11.8
No.2	Top	26.1	13.9
	Mid	26.8	15.0
	Bot	28.4	15.0
No.3	Top	26.6	15.0
	Mid	26.5	15.0
	Bot	30.3	15.0

は、平均値が $20\mu\text{m}$ と小さく、粒径分布も狭くなっている。これは鑄塊の厚みが小さく冷却速度が大であったためである。

### 3.2.3 鑄塊と磁気特性

次に、上記鑄塊を熱間圧延-熱処理した試料の磁気特性を求めた。Fig. 14は、磁気特性(BH)maxを鑄塊高さで整理したものである。いずれの鑄塊高さであっても柱状晶部分の磁気特性がすぐれている。鑄塊高さが低くなると等軸晶部分と柱状晶部分はともに磁気特性が向上している。鑄塊の高さが低くなると鑄塊の冷却速度が大になるため、柱状晶、等軸晶ともに微細になることが関係している。鑄型界

面近傍では $10\sim 50\mu\text{m}$ であるが鑄型から100mmで $50\sim 120\mu\text{m}$ 、鑄型から200mm以上では $80\sim 200\mu\text{m}$ となっている。鑄塊底部から上部にかけて磁気特性が低下するのは、柱状晶と等軸晶の変化の他に結晶粒径が関係しているためである。

Table 3は、ホットトップを行った鑄塊を圧延、熱処理した試料の磁気特性である。目標値は、(BH)max25MGOe、iHc13.0KOe、であるが(BH)maxはすべて、iHcも一部を除き目標値を上回った。iHcは熱処理の工夫でさらに増加させることが可能である。

## 4. 結言

(1) 薄板鑄造法で、柱状晶組織を有する健全な鑄片をうることができた。鑄片を熱間圧延と熱処理後、磁気特性を測定した。鑄造組織と磁気特性の関係をもとめ、磁気特性の向上には柱状晶組織であることが必須であることが確認された。

(2) 本合金はきわめてもろい材料である。包晶温度域まで急冷して柱状晶組織とした後、包晶温度域以下を徐冷して鑄片の割れを防止した。鑄型への注湯時に溶湯を均一に注入してできるだけ温度分布を与えないことも必要である。

(3) 大型鑄塊製造法である方向性凝固法にホットトップ加熱を加えることで鑄塊全面が柱状晶組織の鑄塊を作製できた。ホットトップにより、方向性凝固が凝固界面での温度勾配を維持しつつ進行するため柱状晶が生成すると考えられる。結晶粒は冷却速度に依存するので、結晶粒を細かくするには、方向性凝固法での鑄塊高さを低くすればよい。

## 文 献

- 1) M.Sagawa, S.Fujimura, N.Togawa, H.Yamamoto and Y. Matsuura: J.Appl.Phys., **55** (1984), 2083.
- 2) T.Shimoda, K.Akioka, O.Kobayashi and T.Yamagami: J. Appl. Phys., **64** (1988), 5290.
- 3) 大木継秋, 由利 司, 吉田千里, 神戸章史, 高橋洋一, 宮川睦啓: 神戸製鋼技報, **39** (1989) 4, 5.
- 4) A.S.Kim, V.K.Chanhok and E.J.Dulis: J.Mater. Eng., **12** (1990), 93.