

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4069727号
(P4069727)

(45) 発行日 平成20年4月2日(2008.4.2)

(24) 登録日 平成20年1月25日(2008.1.25)

(51) Int. Cl.		F I	
H01F	1/08 (2006.01)	H01F	1/08 A
B22F	1/00 (2006.01)	B22F	1/00 Y
B22F	3/00 (2006.01)	B22F	3/00 C
B22F	9/04 (2006.01)	B22F	9/04 E
C22C	38/00 (2006.01)	C22C	38/00 303D
請求項の数 20 (全 45 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2002-330654 (P2002-330654)	(73) 特許権者	000005083 日立金属株式会社 東京都港区芝浦一丁目2番1号
(22) 出願日	平成14年11月14日(2002.11.14)	(74) 代理人	100101683 弁理士 奥田 誠司
(65) 公開番号	特開2003-224010 (P2003-224010A)	(72) 発明者	西内 武司 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊金属株式会社 山崎製作所内
(43) 公開日	平成15年8月8日(2003.8.8)	(72) 発明者	金清 裕和 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊金属株式会社 山崎製作所内
審査請求日	平成17年8月5日(2005.8.5)	(72) 発明者	広沢 哲 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊金属株式会社 山崎製作所内
(31) 優先権主張番号	特願2001-354315 (P2001-354315)		
(32) 優先日	平成13年11月20日(2001.11.20)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 希土類系ボンド磁石用コンパウンドおよびそれを用いたボンド磁石

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

希土類合金粉末と結合剤とを含む希土類系ボンド磁石用コンパウンドであって、
前記希土類合金粉末は、組成式 $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$ (TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された元素であってBを必ず含む少なくとも1種の元素、Rは不可避不純物として0.5原子%以下のLaまたはCeを含み得る1種以上の希土類元素、MはTi、Zr、およびHfからなる群から選択された金属元素であって、Tiを必ず含む少なくとも1種の金属元素、組成比率x、y、zおよびmが、それぞれ、 $10 < x < 20$ 原子%、 $6 < y < 10$ 原子%、 $0 < z < 12$ 原子%、および $0 < m < 0.5$) で表現される組成を有し、且つ、2種類以上の強磁性結晶相を含有し、硬磁性相の平均結晶粒径が10nm以上200nm以下、軟磁性相の平均結晶粒径が1nm以上100nm以下の範囲内にあり、且つ、前記軟磁性相の平均結晶粒径は前記硬磁性相の平均結晶粒径よりも小さい組織を有し、前記軟磁性相は鉄基硼化物相を含む、Ti含有ナノコンポジット磁石粉末粒子を2質量%以上含む、希土類系ボンド磁石用コンパウンド。

【請求項2】

前記軟磁性相は前記硬磁性相の間の粒界に存在する、請求項1に記載の希土類系ボンド磁石用コンパウンド。

【請求項3】

前記Ti含有ナノコンポジット磁石粉末粒子のアスペクト比は0.3以上1.0以下の範

圏内にある、請求項 1 または 2 に記載の希土類系ボンド磁石用コンパウンド。

【請求項 4】

前記希土類合金粉末は、粒径が $53\ \mu\text{m}$ 以下の前記 Ti 含有ナノコンポジット磁石粉末粒子を 10 質量% 以上含む、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の希土類系ボンド磁石用コンパウンド。

【請求項 5】

前記希土類合金粉末は、粒径が $38\ \mu\text{m}$ 以下の前記 Ti 含有ナノコンポジット磁石粉末粒子を 8 質量% 以上含む、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の希土類系ボンド磁石用コンパウンド。

【請求項 6】

前記希土類合金粉末は、前記 Ti 含有ナノコンポジット磁石粉末粒子を 70 質量% 以上含む、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の希土類系ボンド磁石用コンパウンド。

【請求項 7】

前記希土類合金粉末が実質的に前記 Ti 含有ナノコンポジット磁石粉末粒子のみからなる請求項 1 から 6 のいずれかに記載の希土類系ボンド磁石用コンパウンド。

【請求項 8】

前記希土類合金粉末は、 300 の加熱温度で大気中に 1 時間放置した後の酸素含有率が 0.24 質量% 未満である、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の希土類系ボンド磁石用コンパウンド。

【請求項 9】

大気中に 400 で 10 分間放置した際の酸化による質量増加が 0.26 質量% 未満である、請求項 1 から 8 のいずれかに記載の希土類系ボンド磁石用コンパウンド。

【請求項 10】

前記結合剤が熱可塑性樹脂を含む請求項 1 から 9 のいずれかに記載の希土類系ボンド磁石用コンパウンド。

【請求項 11】

前記熱可塑性樹脂の軟化点が 180 以上である請求項 10 に記載の希土類系ボンド磁石用コンパウンド。

【請求項 12】

前記希土類合金粉末を前記希土類合金粉末と前記結合剤との合計の 60 質量% ~ 99 質量% 含む、請求項 1 から 11 のいずれかに記載の希土類系ボンド磁石用コンパウンド。

【請求項 13】

前記希土類合金粉末は、 $60\ \mu\text{m}$ 以上 $300\ \mu\text{m}$ 以下の厚さの急冷合金を粉砕することによって作製された粉末粒子からなる請求項 1 から 12 のいずれかに記載の希土類系ボンド磁石用コンパウンド。

【請求項 14】

前記希土類合金粉末は、ストリップキャスト法を用いて得られた急冷合金を粉砕することによって作製された粉末粒子からなる請求項 1 から 13 のいずれかに記載の希土類系ボンド磁石用コンパウンド。

【請求項 15】

前記希土類合金粉末は、アトマイズ法を用いて得られた急冷合金を用いて作製された粉末粒子からなる請求項 1 から 12 のいずれかに記載の希土類系ボンド磁石用コンパウンド。

【請求項 16】

カップリング剤をさらに含む、請求項 1 から 15 のいずれかに記載の希土類系ボンド磁石用コンパウンド。

【請求項 17】

請求項 1 から 16 のいずれかに記載の希土類系ボンド磁石用コンパウンドを用いて作製されたボンド磁石。

【請求項 18】

射出成形法によって作製された、請求項 17 に記載のボンド磁石。

10

20

30

40

50

【請求項 19】

前記希土類合金粉末の充填率が60体積%以上である請求項18に記載のボンド磁石。

【請求項 20】

請求項17から19のいずれかに記載のボンド磁石を備える電気機器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、希土類系ボンド磁石用コンパウンドおよびそれを用いた希土類系ボンド磁石に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、ボンド磁石は、各種モータ、アクチュエータ、スピーカ、メータ、フォーカスコンバージェンスリング等の電気機器に用いられている。ボンド磁石とは、磁石用合金粉末（磁石粉末）と結合剤（樹脂や低融点金属）を混合し、成形固化することによって製造された磁石である。

【0003】

従来、ボンド磁石用の磁石粉末として、Magnequench International社（以下、「MQI社」と略する。）から販売されているFe-R-B系磁石粉末、いわゆるMQ粉が広く用いられている。MQ粉は、一般に、 $Fe_{100-a-b}B_aR_b$ （Feは鉄、Bは硼素、Rは、Pr、Nd、Dy、およびTbからなる群から選択された少なくとも1種の希土類元素）の組成式で表され、この組成式中のaおよびbが、1原子% a 6原子%、および10原子% b 25原子%の関係を満足しており、Rの含有率bが高い希土類合金粉末である。

【0004】

MQ粉に代表される従来のボンド磁石用の合金粉末は、溶融した原料合金（すなわち「合金溶湯」）を急冷凝固させることによって作製される。この液体急冷法（メルトクエンチング（melt-quenching）法）として、単ロール法（典型的にはメルトスピニング（melt-spinning）法）が用いられることが多い。単ロール法は、合金溶湯を回転する冷却ロールに接触させることによって冷却し凝固させる方法である。この方法による場合、急冷合金の形状は冷却ロールの表面周速度方向に沿って薄帯（リボン）状に伸びたものとなる。このようにして作製した急冷合金薄帯は、熱処理された後、例えば平均粒径が300μm以下（典型的には約150μm）になるように粉砕され、永久磁石用の希土類合金粉末となる。以下では、液体急冷法で作製された上述の希土類合金粉末を単に「従来の急冷磁石粉末」と称することとし、後述のナノコンポジット磁石粉末を含まないものとする。

【0005】

従来の急冷磁石粉末と樹脂（ここでは、ゴムまたはエラストマを含むものとする。）とを混合し、ボンド磁石用コンパウンド（以下、単に「コンパウンド」と呼ぶ。）が調製される。このコンパウンドには、潤滑剤やカップリング剤などの添加剤が混合されることもある。

【0006】

このコンパウンドを、例えば圧縮成形、押出し成形や射出成形によって所望形状に成形し、永久磁石の成形体（「永久磁石体」とも言う。）としてのボンド磁石が得られる。また、圧縮成形や押出し成形によって作製されるボンド磁石は、結合剤の含有率が少ないので、磁石粉末を腐食から守るために、さらに表面処理が施されることもある。

【0007】

一方、近年、ボンド磁石に用いられる磁石粉末として、比較的成本が安いという利点から、鉄基希土類合金（特にFe-R-B系）のナノコンポジット磁石（「交換スプリング磁石」と言われることもある。）粉末が用いられつつある。Fe-R-B系のナノコンポジット磁石は、例えば Fe_3B や $Fe_{23}B_6$ 等の軟磁性相である鉄基硼化物の微結晶と硬磁性相である $R_2Fe_{14}B$ 相の微結晶とが同一金属組織内において均一に分布し、両者が交

10

20

30

40

50

換相互作用によって磁氣的に結合した鉄基合金永久磁石である（例えば、特許文献1）。

【0008】

ナノコンポジット磁石は、軟磁性相を含みながらも、軟磁性相と硬磁性相との間の磁氣的結合（交換相互作用）によって優れた磁気特性を発揮する。また、Nd等の希土類元素Rを含まない軟磁性相が存在する結果、全体として希土類元素Rの含有量が低く抑えられる（典型的には、Rの含有率が4.5原子%）。このことは、磁石の製造コストを低減し、磁石を安定に供給するうえでも好都合である。また、酸素に対して活性なRの含有率が低いので、耐食性にも優れている。なお、このナノコンポジット磁石も、液体急冷法によって作製される。このナノコンポジット磁石を所定の方法によって粉碎し、ナノコンポジット磁石粉末を得る。

10

【0009】

【特許文献1】

特開2001-244107号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述の合金粉末（磁粉）を用いて作製された従来の希土類系ボンド磁石用コンパウンドには、以下の問題があった。

【0011】

従来の急冷磁石粉末（例えばMQ粉）は、優れた磁気特性に寄与する均一な微細組織を得るために、合金溶湯を高速で急冷する必要がある。例えば、従来の急冷磁石粉末を単ロール法によって作製する場合には、ロール表面周速度を20m/秒以上にし、厚さ50μm以下の（典型的には20~40μm）の急冷合金（典型的には薄帯状）を形成する。

20

【0012】

しかし、このようにして得られた急冷合金を粉碎して得られた粉末は、アスペクト比が0.3未満の粒子が大部分を占めている。このような形状の粉末と結合剤とを混合して得られた希土類系ボンド磁石用コンパウンド（以下、「コンパウンド」という。）は、例えば射出成形時の流動性が悪い。そのため、より高温および/または高圧で成形する必要があったり、用いられる樹脂の種類や使用方法が制限されたり、流動性を確保するために磁石粉末の含有量が制限されることがあった。また、複雑形状のものや特開平11-206075号に記載されているような磁石埋没型ロータを備えるIPM（Interior Permanent Magnet）型モータのように、小さな間隙（例えば2mm幅）に充填されるボンド磁石を成形することは困難であった。なお、本明細書において、アスペクト比は粒子の（短軸方向サイズ/長軸方向サイズ）を指すものとする。

30

【0013】

さらに、従来の急冷磁石粉末（例えばMQ粉）を用いたコンパウンドは、磁粉が大気中で容易に酸化されるので、射出成形時の加熱によって磁粉自身の特性が劣化し、最終的に十分な磁気特性を有するボンド磁石を得られないことがある。本発明者の検討によると、この酸化は、特に従来の急冷磁石粉末が粒径が53μm以下の粒子を含有する場合に顕著に起こる。

【0014】

従って、従来の急冷磁石粉末を用いたコンパウンドでボンド磁石を製造する場合、成形時の加熱による酸化を抑制するために成形温度が制限され、その結果、流動性などの成形性を犠牲にしていた。

40

【0015】

さらに、射出成形や押し出し成形に用いられるコンパウンドは、コンパウンドを製造する工程で、結合剤である熱可塑性樹脂を溶融するために加熱されるので、製造工程中にコンパウンド中の磁石粉末が酸化され、磁気特性が低下することもあった。

【0016】

また、射出成形後の成形体をランナー部から分断すると、成形体の分断部において、磁石粉末が樹脂から露出される、さらに、磁粉自身が分断された表面が露出されることがあ

50

る。このように、磁石粉末が露出された部分があると、この部分から腐食が進行しやすいという問題がある。この問題は、樹脂と磁石粉末とのなじみ（濡れ性）が悪い場合に顕著であり、材料の組み合わせだけでなく、樹脂と磁石粉末材料との混合工程に依存する。すなわち、従来の急冷磁石粉末は、アスペクト比が小さいので、コンパウンドの製造工程において均一に混合され難く、その結果として、得られたコンパウンドは、樹脂と磁石粉末とのなじみが十分でなく、磁石粉末粒子が露出することがあった。また、磁石粉末のアスペクト比が小さいので、混合工程におけるせん断力によって磁石粉末が破壊され新たな表面が形成されやすく、その結果、得られたコンパウンド中の磁石粉末が酸化されやすいという問題もあった。

【 0 0 1 7 】

一方、従来の F e - R - B 系のナノコンポジット磁石粉末は、希土類元素の含有率が比較的 low、典型的には硬磁性相の体積比率が 3 0 % 以下である。そのために磁気特性（例えば保磁力 H_{0J} ）が従来の急冷磁石粉末（MQ 粉など）に比べ低いので、それだけを用いたコンパウンドでは、十分な磁気特性を有するボンド磁石を形成することは難しい。例えばハードディスクドライブ装置（HDD）のモータ用のボンド磁石を得ることができなかった。従って、上述した従来のナノコンポジット磁石粉末は従来の急冷磁石粉末と混合して用いる必要があり、その結果として、従来の急冷磁石粉末を用いたコンパウンドが有する上記の問題を完全に排除しながら優れた磁気特性を有するボンド磁石を得ることは難しかった。

【 0 0 1 8 】

本発明は、かかる諸点に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、ボンド磁石を成形する際の加熱による磁気特性の劣化を抑制するとともに、流動性などの成形性を改善し、優れた磁気特性と耐食性を有する希土類系ボンド磁石を得ることができる希土類系ボンド磁石用コンパウンドを提供することである。

【 0 0 1 9 】

【課題を解決するための手段】

本発明による希土類系ボンド磁石用コンパウンドは、希土類合金粉末と結合剤とを含む希土類系ボンド磁石用コンパウンドであって、前記希土類合金粉末は、組成式 $(F e_{1-m} T_m)_{100-x-y-z} Q_x R_y M_z$ （T は C o および N i からなる群から選択された 1 種以上の元素、Q は B および C からなる群から選択された元素であって B を必ず含む少なくとも 1 種の元素、R は 不可避不純物として 0 . 5 原子% 以下の L a または C e を含む得る 1 種以上の希土類元素、M は T i、Z r、および H f からなる群から選択された金属元素であって、T i を必ず含む少なくとも 1 種の金属元素、組成比率 x、y、z および m が、それぞれ、 $1 0 < x \leq 2 0$ 原子%、 $6 \leq y < 1 0$ 原子%、 $0 . 1 \leq z \leq 1 2$ 原子%、および $0 \leq m \leq 0 . 5$ ）で表現される組成を有し、且つ、2 種類以上の強磁性結晶相を含有し、硬磁性相の平均結晶粒径が 1 0 n m 以上 2 0 0 n m 以下、軟磁性相の平均結晶粒径が 1 n m 以上 1 0 0 n m 以下の範囲内にあり、且つ、前記軟磁性相の平均結晶粒径は前記硬磁性相の平均結晶粒径よりも小さい組織を有し、前記軟磁性相は鉄基硼化物相を含む、T i 含有ナノコンポジット磁石粉末粒子を 2 質量% 以上含むことを特徴とする。

【 0 0 2 0 】

ある実施形態において、前記軟磁性相は前記硬磁性相の間の粒界に存在する。

【 0 0 2 1 】

前記 T i 含有ナノコンポジット磁石粉末粒子のアスペクト比は 0 . 3 以上 1 . 0 以下の範囲内にあることが好ましい。

【 0 0 2 2 】

前記希土類合金粉末は、粒径が 5 3 μ m 以下の前記 T i 含有ナノコンポジット磁石粉末粒子を 1 0 質量% 以上含むことが好ましい。

【 0 0 2 3 】

前記希土類合金粉末は、粒径が 3 8 μ m 以下の前記 T i 含有ナノコンポジット磁石粉末粒子を 8 質量% 以上含むことが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 4 】

前記希土類合金粉末は、前記 T i 含有ナノコンポジット磁石粉末粒子を 7 0 質量 % 以上含むことが好ましい。

【 0 0 2 5 】

前記希土類合金粉末が実質的に前記 T i 含有ナノコンポジット磁石粉末粒子のみからなることが好ましい。

【 0 0 2 6 】

前記希土類合金粉末は、3 0 0 の加熱温度で大気中に 1 時間放置した後の酸素含有率が 0 . 2 4 質量 % 未満であることが好ましい。前記希土類合金粉末は、3 5 0 加熱温度で大気中に 1 時間放置した後の酸素含有率が 0 . 2 0 質量 % 以下であることがさらに好ましい。

10

【 0 0 2 7 】

大気中に 4 0 0 で 1 0 分間放置した際の酸化による質量増加が 0 . 2 6 質量 % 未満であることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

前記結合剤は熱可塑性樹脂を含んでもよい。前記結合剤は、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂とを含んでもよい。

【 0 0 2 9 】

前記熱可塑性樹脂の軟化点が 1 8 0 以上であることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

前記希土類合金粉末を前記希土類合金粉末と前記結合剤との合計の 6 0 質量 % ~ 9 9 質量 % 含むことが好ましい。

20

【 0 0 3 1 】

前記希土類合金粉末は、6 0 μ m 以上 3 0 0 μ m 以下の厚さの急冷合金を粉砕することによって作製された粉末粒子からなることが好ましい。

【 0 0 3 2 】

前記希土類合金粉末は、ストリップキャスト法を用いて得られた急冷合金を粉砕することによって作製された粉末粒子からなることが好ましい。

【 0 0 3 3 】

カップリング剤をさらに含むことが好ましい。

30

【 0 0 3 4 】

本発明による希土類系ボンド磁石は、上記のいずれかの希土類系ボンド磁石用コンパウンドを用いて作製される。ある好ましい実施形態による希土類系ボンド磁石は、射出成形法によって形成される。このとき、前記希土類合金粉末の充填率は 6 0 体積 % 以上であることが好ましい。

【 0 0 3 5 】

【発明の実施の形態】

本発明による希土類系ボンド磁石用コンパウンドは、それが含む希土類合金粉末（以下、「磁粉」と略す。）が、T i 含有ナノコンポジット磁石粉末（以下、「T i 含有ナノコンポジット磁粉」と略す。）を 2 質量 % 以上含んでいる。

40

【 0 0 3 6 】

T i 含有ナノコンポジット磁粉は、組成式 $(F e_{1-m}T_m)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$ (T は C o および N i からなる群から選択された 1 種以上の元素、Q は B および C からなる群から選択された元素であって B を必ず含む少なくとも 1 種の元素、R は L a および C e を実質的に含まない 1 種以上の希土類元素、M は T i 、Z r 、および H f からなる群から選択された金属元素であって、T i を必ず含む少なくとも 1 種の金属元素、組成比率 x 、 y 、 z および m が、それぞれ、 $1 0 < x \leq 2 0$ 原子 %、 $6 \leq y < 1 0$ 原子 %、 $0 . 1 \leq z \leq 1 2$ 原子 %、および $0 \leq m \leq 0 . 5$) で表現される組成を有し、且つ、2 種類以上の強磁性結晶相を含有し、硬磁性相の平均結晶粒径が 1 0 n m 以上 2 0 0 n m 以下、軟磁性相の平均結晶粒径が 1 n m 以上 1 0 0 n m 以下の範囲内にあり、且つ、前記軟磁性相の平均結晶粒径

50

は前記硬磁性相の平均結晶粒径よりも小さい組織を有している。Ti含有ナノコンポジット磁粉は、上記組成式における組成比率 x 、 y 、 z および m が、それぞれ、 $10 < x < 17$ 原子%、 $7 < y < 9.3$ 原子%、 $0.5 < z < 6$ 原子%を満足することが好ましく、 $8 < y < 9.0$ を満足することが更に好ましい。なお、 $15 < x < 20$ 原子%のときには、 $3.0 < z < 12$ 原子%を満足することが好ましい。

【0037】

本発明によるコンパウンドが含むTi含有ナノコンポジット磁粉は、上述のような組成および組織を有しているため、硬磁性相と軟磁性相とが磁気的な交換相互作用によって結合しており、希土類元素の含有率が比較的低いにも拘わらず、従来の急冷磁石粉末と同等またはそれ以上の優れた磁気特性を有し、さらには Fe_3B 相を主相とする従来のナノコンポジット磁石粉末よりも、優れた磁気特性を有する（特に保磁力 H_{cJ} が高い）。具体的には、本発明によるコンパウンドが含むTi含有ナノコンポジット磁粉は、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ ： $70 kJ/m^3$ 以上、保磁力 H_{cJ} ： $700 kA/m$ 以上、残留磁束密度 B_r ： $0.7 T$ 以上を実現でき、さらには、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ ： $90 kJ/m^3$ 以上、保磁力 H_{cJ} ： $800 kA/m$ 以上、残留磁束密度 B_r ： $0.8 T$ 以上を有し得る（例えば、表3参照）。なお、Ti含有ナノコンポジット磁粉は、従来のナノコンポジット磁石粉末では得ることが難しかった、 $480 kA/m$ 以上の保磁力（ H_{cJ} ）を容易に得ることができるので、Ti含有ナノコンポジット磁粉のみを用いたコンパウンドでも各種モータ等の幅広い用途に供することができる。

【0038】

このように、Ti含有ナノコンポジット磁粉は従来の急冷磁石粉末と同等以上の磁気特性を有しているため、従来の急冷磁石粉末（例えばMQ粉）の代わりにTi含有ナノコンポジット磁粉を含むコンパウンドは従来のコンパウンドと同等以上の磁気特性を発揮し得る。勿論、Ti含有ナノコンポジット磁粉のみを磁粉として含むコンパウンドとして良いし、従来の急冷磁石粉末および/または従来のナノコンポジット磁粉と混合して用いても良い。また、本発明におけるコンパウンドは、低コスト化などの種々の目的に応じて、フェライト磁石粉末やSm-Fe-N系磁石粉末などを混合していてもよい。

【0039】

後に実施例を示しながら説明するように、本発明によるコンパウンドは、Ti含有ナノコンポジット磁粉を磁粉全体の2質量%以上含むことによって、射出成形や押し出し成形において優れた成形性や流動性を示し、優れた磁気特性を有するボンド磁石が比較的容易に得られる等の効果が得られる。コンパウンド中の磁粉の5質量%以上をTi含有ナノコンポジット磁粉とすることがさらに好ましい。

【0040】

本発明によるコンパウンドが含むTi含有ナノコンポジット磁粉は、後に詳述するように、Tiの働きによって、従来の急冷磁石粉末よりも遅い冷却速度（ $10^2 \sim 10^6$ / 秒）で合金溶湯を冷却することによっても作製され得る。例えば、ロール表面周速度を $15 m/s$ 以下にしても磁気特性に優れた合金を得ることができる。従って、ストリップキャスト法を用いて従来よりも厚い急冷合金（薄帯）、例えば $60 \mu m$ 以上の急冷合金を作製しても上記の金属組織を得ることができる。ストリップキャスト法は、量産性に優れるので、安定した磁気特性を有するTi含有ナノコンポジット磁粉が比較的安価に製造され得る。

【0041】

ストリップキャスト法を用いて、例えば、 $60 \mu m$ 以上 $300 \mu m$ 以下の厚さの急冷合金を形成し、磁粉の平均粒径が $70 \mu m$ となるように、例えばピンディスクミルを用いて粉碎することによって、アスペクト比が 0.3 以上 1.0 以下の粒子からなる粉末を容易に得ることができる。また、Ti含有ナノコンポジットの急冷合金は、従来の急冷合金よりも微細な結晶粒によって構成されているため、ランダムな方位に沿って破断されやすく、等軸的な（アスペクト比が 1 に近い）粉末粒子が生成されやすい。従って、粉碎条件などを調整することによって、アスペクト比が 0.4 以上の粒子からなる粉末も容易に得るこ

10

20

30

40

50

ともできる。

【0042】

また、ストリップキャスト法よりもさらに冷却速度が遅い ($10^2 \sim 10^4$ / 秒) アトマイズ法 (例えばガスアトマイズ法) を用いて、Ti 含有ナノコンポジット磁粉を作製することもできる。アトマイズ法を用いると、平均粒径が $1 \mu\text{m}$ から $100 \mu\text{m}$ でアスペクト比が 1 に近い (球状の) Ti 含有ナノコンポジット磁粉を合金溶湯から直接作製することができるので、微粉碎工程が必要なく、ストリップキャスト法よりもさらに量産性に優れる。

【0043】

アスペクト比が 0.3 以上、より好ましくは 0.4 以上の粒子からなる Ti 含有ナノコンポジット磁粉を含むコンパウンドは、アスペクト比が 0.3 未満の従来の急冷磁石粉末を用いたコンパウンドに比べて成形性や流動性に優れている。アスペクト比が 0.3 以上 1.0 以下の Ti 含有ナノコンポジット磁粉をコンパウンド中の磁粉全体に対して 2 質量% 以上混合することによって流動性を改善することができる。さらに優れた流動性を得るためには、コンパウンド中の磁粉がアスペクト比が 0.3 以上の Ti 含有ナノコンポジット磁粉を 5 質量% 以上含むことが好ましい。

10

【0044】

Ti 含有ナノコンポジット磁粉は、希土類元素 R の含有率が比較的低い上に、 $R_2Fe_{14}B$ 相を取り囲むように小さな硼化物相が分散しており、さらに Ti は硼素との親和性が高いので硼化物相は他の相よりも多くの Ti を含有している。その結果、Ti 含有ナノコンポジット磁粉は、従来の急冷磁石粉末に比べ耐酸化性に優れている。

20

【0045】

このように、Ti 含有ナノコンポジット磁粉は耐酸化性に優れているので、後に表 1 を参照しながら詳述するように、コンパウンドの成形が行われる温度 (例えば 300°C) においても酸化され難い。また、Ti 含有ナノコンポジット磁粉を含むコンパウンドは、コンパウンドの調製工程において磁粉の酸化の影響を受け難く、Ti 含有ナノコンポジット磁粉の優れた磁気特性を維持している。加えて、後に実施例に示すように、コンパウンドの耐酸化性も優れている。Ti 含有ナノコンポジット磁粉と従来の急冷磁石粉末および/または従来のナノコンポジット磁粉を混合して用いる場合には、 300°C の加熱温度で大気中に 1 時間放置した後の酸素含有率が 0.24 質量% 未満となるように混合比率を調整した磁粉を用いてコンパウンドを調製することが好ましい。 350°C 加熱温度で大気中に 1 時間放置した後の酸素含有率が 0.20 質量% 以下となるように調製することがさらに好ましい。

30

【0046】

また、Ti 含有ナノコンポジット磁粉は、優れた耐酸化性を有するので、従来は使用することが困難であった、融点または軟化点が高い樹脂 (例えば、ポリイミドや液晶ポリマなど、また、種々の樹脂の高分子量グレード品) や、従来よりも融点の高い金属を結合剤として用いることができる。例えば、軟化点が 180°C 以上、さらにはポリフェニレンサルファイド樹脂のように軟化点が 250°C 以上の熱可塑性樹脂を用いても、磁気特性および成形性に優れた射出成形用のコンパウンドを得ることができる。なお、本明細書における軟化点は、結晶性樹脂および非晶性樹脂のいずれの樹脂についても、ピカット軟化点試験 (例えば JISK 6870 に記載) によって求めた温度を指す。また、熱硬化性樹脂を用いる場合にも、従来よりも高い硬化温度で硬化される樹脂を用いることができる。また、磁粉自体が耐食性に優れているため、熱硬化処理を大気中で行っても磁石特性の劣化は極めて小さい。従って、熱硬化処理を不活性雰囲気で行う必要がないので工程費用を削減できる。さらに、この様な耐熱樹脂を採用できることにより、例えば HDD など問題となる樹脂塗装被膜などからのアウトガスの発生を抑えるための加熱脱ガス工程をより高温で行えるため、HDD などにより適したボンド磁石を得ることができる。

40

【0047】

このように従来よりも軟化点が高い樹脂や硬化温度が高い樹脂を用いることによって、ボ

50

ンド磁石の特性（耐熱性や機械特性など）を改善することが出来る。耐熱酸化性の観点から、Ti含有ナノコンポジット磁粉と従来の急冷磁石粉末および/または従来のナノコンポジット磁粉を混合して用いる場合には、大気中に400で10分間放置した際の酸化による質量増加が0.26質量%未満のコンパウンドを調製することが好ましい。

【0048】

従来の急冷磁石粉末は比較的多量の希土類元素Rを含むため酸化されやすく、その結果、粒径が小さいほど粉末粒子表面の酸化による磁気特性の低下が顕著であるのに対し、Ti含有ナノコンポジット磁粉は酸化による磁気特性の低下の割合が低く、比較的小さな粒子（例えば、粒径が53μm以下）でも酸化による磁気特性の低下がほとんどない。従って、例えば、コンパウンドに含まれる磁粉のうち、粒径が53μm以下の粉末粒子成分としてTi含有ナノコンポジット磁粉を用いることが好ましい。

10

【0049】

また、磁粉の充填性を考慮すると、53μm以下の粉末粒子を10質量%以上含むことが好ましく、20質量%以上含むことが更に好ましい。更に、密度の高い成形体を得るためのコンパウンドには、粒径が38μm以下の粉末粒子を8質量%以上含む磁粉を用いることが好ましい。粒径が53μm以下の粉末粒子を20質量%以上含んでも、それがTi含有ナノコンポジット磁粉であれば、ボンド磁石用磁粉の磁気特性が低下することはなく、むしろ、粒径が53μm以下の従来の急冷磁石粉末を同量含むボンド磁石用磁粉に比べれば磁気特性が向上する。

【0050】

一般にボンド磁石用磁粉は、最大粒径が500μm以下（典型的には300μm以下）の粒子から構成されており、磁粉の充填性を向上させるためには、粒径が53μm以下、特に38μm以下の粒子をある程度含むことが好ましい。しかしながら、従来の急冷磁石粉末は上述したように粒径が小さな粒子の磁気特性が劣るので、磁気特性を向上させるためには充填性を犠牲にせざるを得ず、逆に、充填性を向上するためには磁気特性を犠牲にする必要があった。

20

【0051】

これに対し、Ti含有ナノコンポジット磁粉は、粒径が小さい粒子でも優れた磁気特性を有するので、小さな粒子（例えば粒径が53μm以下）を比較的多く含む磁粉を調製しても磁気特性が低下しない。例えば、特開昭63-155601号に開示されているような粒度分布の磁粉を調製しても磁気特性を犠牲にする必要がない。なお、粒度分布の調整は、上述のような方法で作製されたTi含有ナノコンポジット磁粉を必要に応じて分級することによって行われる。

30

【0052】

Ti含有ナノコンポジット磁粉を含む磁粉を用いてコンパウンドを作製すると、従来の急冷磁石粉末と混合して用いた場合においても、成形性が改善されるだけでなく、得られるボンド磁石の磁気特性を改善する効果が得られる。これは、Ti含有ナノコンポジット磁粉と従来の急冷磁石粉末との磁気特性の違いだけでなく、Ti含有ナノコンポジット磁粉を用いることによって、コンパウンドの製造工程や成形工程の温度を低下させることが可能となる結果、コンパウンド中の従来の急冷磁石粉末の酸化による磁気特性の低下を抑制することも出来るためである。すなわち、本発明のコンパウンドは、Ti含有ナノコンポジット磁粉自身が耐酸化性に優れるだけでなく、ボンド磁石の製造においてTi含有ナノコンポジット磁粉と混合して用いられる耐酸化性に劣る従来の急冷磁石粉末の酸化を抑制することもできる。

40

【0053】

また、Ti含有ナノコンポジット磁粉を含むコンパウンドは成形性や流動性に優れるので、例えば混練工程における装置（例えばニーダ）に対する負荷を低減することができる。従って、コンパウンドの生産性が向上し、製造コストを低減することができる。さらに、樹脂と磁粉との混練（混合）を十分に行うことができるので、磁粉の粒子表面が樹脂によって十分に覆われ、耐食性に優れたコンパウンドを得ることができる。また、混練中にコ

50

ンパウンドに導入される不純物の量を低減できるなどの利点も得られる。さらに、より低温での混練や成形が可能であるため、混練や成形時の樹脂の劣化を抑制することもできる。樹脂と磁粉との濡れ性や混練性、結合強度をさらに改善するために、カップリング剤を添加することが好ましい。カップリング剤は、磁粉の表面に予め付与しても良いし、樹脂と混合する際に付与してもよい。カップリング剤を添加することによって、混練トルク等をより低下させることができ、本発明の効果がより発揮される。

【0054】

上述したTi含有ナノコンポジット磁粉が有する優れた磁気特性、耐酸化性、および成形性や流動性を改善する効果の全てを十分に利用するためには、磁粉全体の70質量%以上をTi含有ナノコンポジット磁粉とすることが好ましく、Ti含有ナノコンポジット磁粉のみを用いることが最も好ましい。

10

【0055】

本発明によるコンパウンドは成形性に優れるので、成形体の空隙率を減少させ、磁粉充填率が従来よりも高いボンド磁石を得ることができる。また、樹脂として熱硬化性樹脂を用い、例えば圧縮成形法で成形すると、磁粉の充填率が80体積%以上のボンド磁石を容易に得ることができる。樹脂として熱可塑性樹脂を用いて、例えば射出成形法で成形する場合には、磁粉の充填率が60体積%以上のボンド磁石を容易に得ることができる。このように、充填率が従来よりもボンド磁石の成形が可能となる結果、従来よりもさらに磁気特性が優れたボンド磁石が提供される。

【0056】

以下に、本発明による希土類系ボンド磁石用コンパウンドをさらに詳細に説明する。

20

【0057】

〔Ti含有ナノコンポジット磁粉〕

本発明による希土類系ボンド磁石用コンパウンドの磁粉の少なくとも一部として含まれるTi含有ナノコンポジット磁粉は、Tiを含有するFe-R-B系合金の溶湯を冷却し、それによって凝固した急冷合金から形成されている。この急冷凝固合金は、結晶相を含むものであるが、必要に応じて加熱され、更に結晶化が進められる。

【0058】

本発明者は、特定範囲の組成を有する鉄基希土類合金へTiを添加することにより、合金溶湯の冷却過程で生じやすく、優れた磁気特性（特に高い保磁力や減磁曲線の優れた角型性）の発現を阻害する原因となる - Fe相の析出・成長を抑制し、硬磁気特性を担う $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の結晶成長を優先的かつ均一に進行させることができることを見出した。

30

【0059】

Tiを添加しなかった場合、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相の析出・成長に先だって - Fe相が析出し、成長しやすい。そのため、急冷合金に対する結晶化熱処理が完了した段階では、軟磁性の - Fe相が粗大化してしまい、優れた磁気特性（特に H_{cJ} や角形性）が得られない。

【0060】

これに対し、Tiを添加した場合は、 - Fe相の析出・成長のキネティクス（kinetics）が遅くなり、析出・成長に時間を要するため、 - Fe相の析出・成長が完了する前に $Nd_2Fe_{14}B$ 相の析出・成長が開始すると考えられる。このため、 - Fe相が粗大化する前に $Nd_2Fe_{14}B$ 相が均一に分散した状態に大きく成長する。また、Tiは、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相中にはほとんど含まれず、鉄基硼化物の中、または、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相と鉄基硼化物相との界面に多く存在し、鉄基硼化物を安定化すると考えられる。

40

【0061】

すなわち、本発明のコンパウンドに用いられるTi含有ナノコンポジット磁粉は、Tiの働きによって鉄基硼化物や - Fe相などの軟磁性相が微細化されるとともに、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相が均一に分散し、しかも $Nd_2Fe_{14}B$ 相の体積比率の高いナノコンポジット組織を得ることができる。その結果、Tiを添加しない場合に比べて保磁力および磁化（残留磁

50

束密度)が増加し、減磁曲線の角形性が向上するため、得られるボンド磁石の優れた磁気特性に寄与している。

【0062】

以下、本発明のコンパウンドに用いられるTi含有ナノコンポジット磁粉をより詳細に説明する。

【0063】

本発明によるコンパウンドが少なくとも含むTi含有ナノコンポジット磁粉は、好適には、その組成式が $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$ で表現される。ここで、TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはB(硼素)およびC(炭素)からなる群から選択された元素であってBを必ず含む少なくとも1種の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類元素、MはTi、Zr、およびHfからなる群から選択された少なくとも1種の金属元素であり、Tiを必ず含んでいる。

10

【0064】

組成比率を規定するx、y、z、およびmは、それぞれ、 $10 < x \leq 20$ 原子%、 $6 \leq y < 10$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 12$ 原子%、および $0 \leq m \leq 0.5$ の関係を満足することが好ましい。

【0065】

Ti含有ナノコンポジット磁粉は、希土類元素の組成比率が全体の10原子%未満であるにもかかわらず、Tiの添加によって磁化(残留磁束密度)がTiを添加しない場合と同等のレベルを維持するか、または増加し、減磁曲線の角形性が向上するという予想外の効果が発揮される。

20

【0066】

Ti含有ナノコンポジット磁粉では、軟磁性相のサイズが微細であるため、各構成相が交換相互作用によって結合し、硬磁性の $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相以外に鉄基硼化物や $-Fe$ のような軟磁性相が存在していても、合金全体としては優れた減磁曲線の角形性を示すことが可能になる。

【0067】

Ti含有ナノコンポジット磁粉は、好適には、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の飽和磁化と同等、または、それよりも高い飽和磁化を有する鉄基硼化物や $-Fe$ を含有している。この鉄基硼化物は、例えば、 Fe_3B (飽和磁化1.5T)や $Fe_{23}B_6$ (飽和磁化1.6T)である。ここで、 $R_2Fe_{14}B$ の飽和磁化はRがNdのとき約1.6Tであり、 $-Fe$ の飽和磁化は2.1Tである。

30

【0068】

通常、Bの組成比率xが10原子%を超え、しかも希土類元素Rの組成比率yが5原子%以上8原子%以下の範囲にある場合、 $R_2Fe_{23}B_3$ が生成されるが、このような組成範囲にある原料合金を用いる場合であっても、本発明のようにTiを添加することにより、 $R_2Fe_{23}B_3$ 相の代わりに、 $R_2Fe_{14}B$ 相、および、 $Fe_{23}B_6$ や Fe_3B などの軟磁性鉄基硼化物相を生成することができる。すなわち、Tiを添加することにより、 $R_2Fe_{14}B$ 相の比率を増加できるとともに、生成した鉄基硼化物相が磁化向上に寄与する。

40

【0069】

本発明者の実験によると、Tiを添加した場合だけ、V、Cr、Mn、Nb、Moなどの他の種類の金属を添加した場合と異なり、磁化の低下が生じず、むしろ磁化が向上することが初めてわかった。また、Tiを添加した場合には、前述の他の添加元素と比べ、減磁曲線の角形性が特に良好なものとなった。

【0070】

また、このようなTiの添加効果は、Bが10原子%を超える場合に顕著に発揮される。以下、図1を参照しながら、この点を説明する。

【0071】

図1は、Tiが添加されていないNd-Fe-B磁石合金の最大磁気エネルギー積 $(BH)_{max}$ とB量との関係を示すグラフである。グラフ中、白いバーは10原子%以上14原

50

子%以下のNdを含有する試料のデータを示し、黒いバーは8原子%以上10原子%未満のNdを含有する試料のデータを示している。これに対し、図2は、Tiが添加されたNd-Fe-B磁石合金の最大磁気エネルギー積 $(BH)_{max}$ とB量との関係を示すグラフである。グラフ中、白いバーは10原子%以上14原子%以下のNdを含有する試料のデータを示し、黒いバーは8原子%以上10原子%未満のNdを含有する試料のデータを示している。

【0072】

図1からわかるように、Tiが添加されていない試料では、Ndの含有量にかかわらず、Bが10原子%を超えて多くなるにつれ、最大磁気エネルギー積 $(BH)_{max}$ が低下している。さらにこの低下の程度は、Ndの含有量が8~10原子%の場合により大きくなる。このような傾向は従来から知られており、Nd₂Fe₁₄B相を主相とする磁石合金においては、Bの量を10原子%以下に設定することが好ましいと考えられてきた。例えば、米国特許4、836、868号は、Bは5~9.5原子%の実施例を開示し、更に、Bの好ましい範囲として4原子%以上12原子%未満、より好ましい範囲として4原子%以上10原子%以下の範囲を教示している。

【0073】

これに対して、Tiが添加された試料では、図2からわかるように、Bが10原子%を超える或る範囲で最大磁気エネルギー積 $(BH)_{max}$ が向上している。この向上はNdの含有量が8~10原子%の場合に特に顕著である。

【0074】

このように本発明によれば、Bが10原子%を超えると磁気特性が劣化するという従来の技術常識からは予期できない効果をTi添加によって得ることが可能になる。その結果、先述した本発明のコンパウンドの優れた特徴に寄与する磁粉が得られる。

【0075】

次に、本発明の希土類系ボンド磁石用コンパウンドが少なくとも含むTi含有ナノコンポジット磁粉の製造方法を説明する。

【0076】

〔Ti含有ナノコンポジット磁粉用急冷合金〕

上記の組成式 $(Fe_{1-m}Tm)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$ (x 、 y 、 z 、および m は、それぞれ、 $10 < x < 20$ 原子%、 $6 < y < 10$ 原子%、 $0.1 < z < 1.2$ 原子%、および $0 < m < 0.5$)で表される鉄基合金の溶湯を不活性雰囲気中で冷却し、それによってR₂Fe₁₄B型化合物相を例えば全体の60体積%以上含む急冷合金を作製する。急冷合金中のR₂Fe₁₄B型化合物相の平均結晶粒径は例えば80nm以下にすることができる。この急冷合金に対して、必要に応じて熱処理を行えば、急冷合金中に残存していた非晶質を結晶化させることができる。

【0077】

メルトスピニング法やストリップキャスト法などの冷却ロールを用いる実施形態では、上記合金溶湯を圧力1.3kPa以上の雰囲気中で冷却する。それにより、合金溶湯は、冷却ロールとの接触によって急冷されるだけでなく、冷却ロールから離れた後も、雰囲気ガスによる二次冷却効果を受けて適切に冷却される。

【0078】

本発明者の実験によれば、急冷時の雰囲気ガスの圧力は、1.3kPa以上でしかも常圧(101.3kPa)以下に制御することが好ましく、10kPa以上90kPa以下の範囲にすることが更に好ましい。より好ましい範囲は20kPa以上60kPa以下である。

【0079】

上記雰囲気ガス圧力のもとで、ロール表面周速度の好ましい範囲は4m/秒以上50m/秒以下である。ロール表面周速度が4m/秒より遅くなると、急冷合金中に含まれるR₂Fe₁₄B型化合物相の結晶粒が粗大化してしまうことになる。その結果、熱処理によってR₂Fe₁₄B型化合物相は更に大きくなり、磁気特性が劣化する可能性がある。

【 0 0 8 0 】

実験によると、ロール表面周速度の更に好ましい範囲は 5 m / 秒以上 3 0 m / 秒以下であり、更に好ましい範囲は 5 m / 秒以上 2 0 m / 秒以下である。

【 0 0 8 1 】

なお、本発明によるコンパウンドが含む T i 含有ナノコンポジット磁粉の組成は、急冷合金中に粗大な α -F e をほとんど析出させず、微細な $R_2F e_{14}B$ 型化合物相を有する組織、あるいは、微細な $R_2F e_{14}B$ 型化合物相を有する組織とアモルファス相が混在した組織が作製される。これにより、熱処理後に鉄基硼化物相などの軟磁性相が硬磁性相の間（粒界）に微細に分散した状態または薄く広がった状態で存在する高性能のナノコンポジット磁石を得ることができる。なお、本明細書における「アモルファス相」とは、原子配列が完全に無秩序化した部分によってのみ構成される相だけではなく、結晶化の前駆体や微結晶（サイズ：数 n m 以下）、または原子クラスタを部分的に含んでいる相をも含むものとする。具体的には、X 線回折や透過電子顕微鏡観察によって結晶構造を明確に同定できない相を広く「アモルファス相」と称することにする。

10

【 0 0 8 2 】

従来、本発明のコンパウンドが含む T i 含有ナノコンポジット磁粉の組成に類似する組成（但し T i を含まない）を有する合金溶湯を冷却して $R_2F e_{14}B$ 型化合物相を 6 0 体積 % 以上含むような急冷合金を作製しようとする、 α -F e が多く析出した合金組織が得られるため、その後の結晶化熱処理で α -F e が粗大化してしまうという問題があった。 α -F e などの軟磁性相が粗大化すると、磁気特性が大きく劣化し、到底実用に耐えるボンド磁石は得られない。

20

【 0 0 8 3 】

特に本発明のコンパウンドが含む T i 含有ナノコンポジット磁粉の組成のように B の含有量が比較的多い場合、合金溶湯が持つ高いアモルファス生成能のため、合金溶湯の冷却速度を遅くしても、結晶相は生成されにくかった。そのため、合金溶湯の冷却速度を十分に低下させて $R_2F e_{14}B$ 型化合物相の体積比率が 6 0 % を超えるような急冷凝固合金を作製しようとする、従来技術では $R_2F e_{14}B$ 型化合物相以外に α -F e またはその前駆体が多く析出してしまい、その後の結晶化熱処理により、 α -F e 相の粗大化が進行し、磁気特性が大きく劣化してしまった。

30

【 0 0 8 4 】

以上のことから、従来、ナノコンポジット磁石磁粉用原料合金の保磁力を増大させるには、合金溶湯の冷却速度を高め、急冷凝固合金の大部分がアモルファス相によって占められるような状態にした後、そのアモルファス相から結晶化熱処理により均一に微細化された組織を形成することが好ましいとの常識が存在していた。これは、微細な結晶相が分散した合金組織を持つナノコンポジットを得るには、制御しやすい熱処理工程でアモルファス相から結晶化を行なうべきと考えられていたからである。

【 0 0 8 5 】

このため、アモルファス生成能に優れた L a を原料合金に添加し、その原料合金の溶湯を急冷することによってアモルファス相を主相とする急冷凝固合金を作製した後、結晶化熱処理で $Nd_2F e_{14}B$ 相および α -F e 相の両方を析出・成長させ、いずれの相も数十 n m 程度の微細なものとする技術が報告されている (W.C.Chan, et.al. "THE EFFECTS OF REFRACTORY METALS ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF α -Fe/ $R_2Fe_{14}B$ -TYPE NANOCOMPOSITES", IEEE, Trans. Magn. No. 5, INTERMAG. 99, Kyongiu, Korea pp.3265-3267, 1999)。なお、この論文は、T i などの高融点金属元素の微量添加（2 原子 %）が磁気特性を向上させることと、希土類元素である N d の組成比率を 9 . 5 原子 % よりも 1 1 . 0 原子 % に増加させることが $Nd_2F e_{14}B$ 相および α -F e 相の両方を微細化する上で好ましいことを教示している。上記高融点金属の添加は、硼化物（ $R_2F e_{23}B_3$ や $F e_3B$ ）の生成を抑制し、 $Nd_2F e_{14}B$ 相および α -F e 相の 2 相のみからなる磁石粉末用原料合金を作製するために行なわれている。

40

【 0 0 8 6 】

50

これに対し、本発明のコンパウンドが含むTi含有ナノコンポジット磁粉では、添加Tiの働きにより、急凝固工程で α -Fe相の析出を抑えることができる。更には、結晶化熱処理工程において鉄基硼化物等の軟磁性相を生成させ、かつその粗大化を抑制することにより優れた磁気特性を有する磁粉を得ることができる。

【0087】

すなわち、希土類元素量が比較的少ない(例えば9原子%以下)原料合金を用いながら、磁化(残留磁束密度)および保磁力が高く、減磁曲線の角形性にも優れた磁石粉末を製造することができる。

【0088】

前述のように、Ti含有ナノコンポジット磁粉用原料合金の保磁力の増加は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相を冷却工程で優先的に析出・成長させ、それによって $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の体積比率を増加させながら、しかも軟磁性相の粗大化を抑制したことによって実現する。また、磁化の増加は、Tiの働きにより、急凝固合金中に存在するBリッチな非磁性アモルファス相から強磁性鉄基硼化物などの硼化物相を生成することで、結晶化熱処理後の強磁性相の体積比率を増加させたために得られたものと考えられる。

【0089】

上述のようにして得られた原料合金に対しては、必要に応じて、結晶化熱処理を行ない、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相、硼化物相、および α -Fe相を含む3種類以上の結晶相を含有する組織を形成することが好ましい。この組織中、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相の平均結晶粒径は10nm以上200nm以下、硼化物相および α -Fe相の平均結晶粒径は1nm以上100nm以下となるように熱処理温度および時間を調節する。 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相の平均結晶粒径は通常30nm以上となるが、条件によっては50nm以上になる。硼化物相や α -Fe相などの軟磁性相の平均結晶粒径は30nm以下となることが多く、典型的には数nmの大きさにしかない。

【0090】

Ti含有ナノコンポジット磁粉用原料合金における最終的な $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相(硬磁性相)の平均結晶粒径は α -Fe相や鉄基硼化物相などの軟磁性相の平均結晶径よりも大きい。図3は、この原料合金の金属組織を模式的に示している。図3からわかるように、相対的に大きな $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相の間(粒界)に微細な軟磁性相が分散して存在している。このように $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相の平均結晶粒径が比較的大きくなくても、軟磁性相の結晶成長は抑制されており、平均結晶粒径が十分に小さいため、各構成相が交換相互作用によって磁氣的に結合し、その結果、軟磁性相の磁化方向が硬磁性相によって拘束されるので、合金全体としては優れた減磁曲線の角形性を示すことが可能になる。

【0091】

上述の製造方法において硼化物が生成されやすい理由は、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相が大半を占める凝固合金を作製すると、急冷合金中に存在するアモルファス相がどうしてもBを過剰に含むこととなるため、このBが結晶化熱処理で他の元素と結合して析出・成長しやすくなるためであると考えられる。しかし、このBと他の元素の結合により、磁化の低い化合物が生成されると、合金全体として磁化が低下してしまう。

【0092】

本発明者の実験によれば、Tiを添加した場合だけ、V、Cr、Mn、Nb、Moなどの他の種類の金属を添加した場合と異なり、磁化の低下が生じず、むしろ磁化が向上することがわかった。また、M(特にTi)を添加した場合には、前述の他の添加元素と比べ、減磁曲線の角形性が特に良好なものとなった。これらのことから、磁化の低い硼化物の生成を抑制する上でTiが特に重要な働きをしていると考えられる。特に、Ti含有ナノコンポジット磁粉の作製で用いる原料合金の組成範囲のうち、BおよびTiが比較的少ない場合は、熱処理によって強磁性を有する鉄基硼化物相が析出しやすい。この場合、非磁性のアモルファス相中に含まれるBが鉄基硼化物中に取り込まれる結果、結晶化熱処理後に残存する非磁性アモルファス相の体積比率が減少し、強磁性の結晶相が増加するため、残留磁束密度 B_r が向上すると考えられる。

【0093】

以下、図4を参照しながら、この点をより詳細に説明する。

【0094】

図4は、Tiを添加した場合、および、Tiに代えてNbなどを添加した場合における急凝固合金の結晶化過程における微細組織の変化を模式的に示す図である。Tiを添加した場合は、 α -Feが析出する温度よりも高い温度領域においても各構成相の粒成長が抑制されており、優れた硬磁気特性が維持される。これに対し、Nb、V、Crなどの金属元素を添加した場合は、 α -Feが析出するような比較的高い温度領域で各構成相の粒成長が著しく進行し、各構成相間に働くの交換相互作用が弱まってしまう結果、減磁曲線の角形性が大きく低下する。

10

【0095】

まず、Nb、Mo、Wを添加した場合を説明する。この場合、 α -Feが析出しない比較的低い温度領域で熱処理を行えば、減磁曲線の角形性に優れた良好な硬磁気特性を得ることが可能である。しかし、このような温度で熱処理を行なった合金では、 $R_2Fe_{14}B$ 型微細結晶相が非磁性のアモルファス相中に分散して存在していると推定され、ナノコンポジットの構成は形成されていないため、高い磁化が期待できない。また、更に高い温度で熱処理を行なうと、アモルファス相中から α -Fe相が析出する。この α -Fe相は、Tiを添加した場合と異なり、析出後、急激に成長し、粗大化する。このため、各構成相間の交換結合が弱くなり、減磁曲線の角形性が大きく劣化してしまうことになる。

20

【0096】

一方、Tiを添加した場合は、熱処理により、 $R_2Fe_{14}B$ 型結晶相、鉄基硼化物相、 α -Fe相、およびアモルファス相を含むナノコンポジット構造が得られ、各構成相が均一に微細化する。また、Tiを添加した場合は、 α -Fe相の成長が抑制される。

【0097】

VやCrを添加した場合は、これらの添加金属がFeに固溶し、Feと反強磁性的に結合するため、磁化が大きく低下してしまう。また、VやCrを添加した場合、熱処理に伴う粒成長が十分に抑制されず、減磁曲線の角形性が劣化する。

【0098】

このようにTiを添加した場合のみ、 α -Fe相の粗大化を適切に抑制し、強磁性の鉄基硼化物を形成することが可能になる。更に、Tiは、液体急冷時にFe初晶(後に α -Feに変態する α -Fe)の析出を遅らせ、過冷却液体の生成を容易にする元素としてBやCとともに重要な働きをするため、合金溶湯を急冷する際の冷却速度を 10^2 / 秒 ~ 10^5 / 秒程度の比較的低い値にしても、 α -Feを大きく析出させることなく、 $R_2Fe_{14}B$ 型結晶相とアモルファス相とが混在する急冷合金を作製することが可能になる。このことは、種々の液体急冷法の中から、特に量産に適したストリップキャスト法の採用を可能にするため、低コスト化にとって極めて重要である。

30

【0099】

合金溶湯を急冷して原料合金を得る方法として、ノズルやオリフィスによる溶湯の流量制御を行わずに溶湯をタンディッシュから直接に冷却ロール上に注ぐストリップキャスト法は生産性が高く、製造コストの低い方法である。 $R-Fe-B$ 系希土類合金の溶湯をストリップキャスト法によっても達成可能な冷却速度範囲でアモルファス化するには、通常、Bを10原子%以上添加する必要がある。しかし、従来の技術においてBを多く添加した場合は、急冷合金に対して結晶化熱処理を行うと、非磁性のアモルファス相の他、粗大な α -Fe相や軟磁性相である $Nd_2Fe_{23}B_3$ 相が析出するため、均質な微細結晶組織が得られない。その結果、強磁性相の体積比率が低下し、磁化の低下および $Nd_2Fe_{14}B$ 相の存在比率の低下により、保磁力の大幅な低下を招来する。しかしながら、Tiを添加すると、上述したように α -Fe相の粗大化が抑制されるなどの現象が起こり、予想外に磁化が向上する。

40

【0100】

なお、急冷合金がアモルファス相を多く含む場合よりも、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相を多く含む状

50

態にある方が、最終的な磁気特性は高いものが得やすい。急冷合金中に占める $Nd_2Fe_{14}B$ 相の体積比率は、全体の半分以上、具体的には60体積%以上になることが好ましい。この60体積%という値は、メスバウアー分光法で測定されたものである。

【0101】

次に、本発明におけるTi含有ナノコンジット磁粉用合金の製造についてロール法的一种であるメルトスピニング法、ストリップキャスト法を用いた実施形態をさらに具体的に説明する。

【0102】

<液体急冷装置>

本実施形態では、例えば、図5に示す急冷装置を用いて原料合金を製造する。酸化しやすい希土類元素RやFeを含む原料合金の酸化を防ぐため、不活性ガス雰囲気中で合金製造工程を実行する。不活性ガスとしては、ヘリウムまたはアルゴン等の希ガスや窒素を用いることができる。なお、窒素は希土類元素Rと比較的に反応しやすいため、ヘリウムまたはアルゴンなどの希ガスを用いることが好ましい。

10

【0103】

図5の装置は、真空または不活性ガス雰囲気を保持し、その圧力を調整することが可能な原料合金の溶解室1および急冷室2を備えている。図5(a)は全体構成図であり、図5(b)は、一部の拡大図である。

【0104】

図5(a)に示されるように、溶解室1は、所望の磁石合金組成になるように配合された原料20を高温にて溶解する溶解炉3と、底部に出湯ノズル5を有する貯湯容器4と、大気の進入を抑制しつつ配合原料を溶解炉3内に供給するための配合原料供給装置8とを備えている。貯湯容器4は原料合金の溶湯21を貯え、その出湯温度を所定のレベルに維持できる加熱装置(不図示)を有している。

20

【0105】

急冷室2は、出湯ノズル5から出た溶湯21を急冷凝固するための回転冷却ロール7を備えている。

【0106】

この装置においては、溶解室1および急冷室2内の雰囲気およびその圧力が所定の範囲に制御される。そのために、雰囲気ガス供給口1b、2b、および8bとガス排気口1a、2a、および8aとが装置の適切な箇所に設けられている。特にガス排気口2aは、急冷室2内の絶対圧を30kPa~常圧(大気圧)の範囲内に制御するため、ポンプに接続されている。

30

【0107】

溶解炉3は傾動可能であり、ロート6を介して溶湯21を貯湯容器4内に適宜注ぎ込む。溶湯21は貯湯容器4内において不図示の加熱装置によって加熱される。

【0108】

貯湯容器4の出湯ノズル5は、溶解室1と急冷室2との隔壁に配置され、貯湯容器4内の溶湯21を下方に位置する冷却ロール7の表面に流下させる。出湯ノズル5のオリフィス径は、例えば0.5~2.0mmである。溶湯21の粘性が大きい場合、溶湯21は出湯ノズル5内を流れにくくなるが、本実施形態では急冷室2を溶解室1よりも低い圧力状態に保持するため、溶解室1と急冷室2との間に圧力差が形成され、溶湯21の出湯がスムーズに実行される。

40

【0109】

冷却ロール7は、熱伝導度の点からAl合金、銅合金、炭素鋼、真鍮、W、Mo、青銅から形成され得る。ただし、機械的強度および経済性の観点から、Cu、Fe、またはCuやFeを含む合金から形成することが好ましい。CuやFe以外の材料で冷却ロールを作製すると、急冷合金の冷却ロールに対する剥離性が悪くなるため、急冷合金がロールに巻き付くおそれがあり好ましくない。冷却ロール7の直径は例えば300~500mmである。冷却ロール7内に設けた水冷装置の水冷能力は、単位時間あたりの凝固潜熱と出湯量

50

とに応じて算出し、調節される。

【0110】

図5に示す装置によれば、例えば合計10kgの原料合金を10～20分間で急冷凝固させることができる。こうして形成した急冷合金は、例えば、厚さ：10～300μm、幅：2mm～3mmの合金薄帯（合金リボン）22となる。

【0111】

このとき、合金薄帯の厚さが60μm以上300μm以下となるように調整し、次に、必要に応じて、熱処理によって急冷凝固合金を結晶化させた後、この合金を粉砕することによって、粉末粒子全体に対してアスペクト比（短軸方向サイズ/長軸方向サイズ）が0.3以上1.0以下の粒子を70質量%以上含み、さらに粒径が53μm以下の粒子を10質量%以上含む粉末を得ることができる。このように合金薄帯の厚さを調整し、それを粉砕することによって、例えば、粉末中のほとんどについて、アスペクト比を0.3以上1.0以下とすることが可能である。なお、本願明細書における粒径は、JIS8801の標準ふるいによって分別されたものとする。

10

【0112】

<液体急冷法>

まず、前述の組成式で表現される原料合金の溶湯21を作製し、図5の溶解室1の貯湯容器4に貯える。次に、この溶湯21は出湯ノズル5から減圧Ar雰囲気中の水冷ロール7上に出湯され、冷却ロール7との接触によって急冷され、凝固する。急冷凝固方法としては、冷却速度を高精度に制御できる方法を用いる必要がある。

20

【0113】

本実施形態の場合、溶湯21の冷却凝固に際して、冷却速度を $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^8$ / 秒とすることが好ましく、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ / 秒とすることが更に好ましい。

【0114】

合金の溶湯21が冷却ロール7によって冷却される時間は、回転する冷却ロール7の外周表面に合金が接触してから離れるまでの時間に相当し、その間に、合金の温度は低下し、過冷却液体状態になる。その後、過冷却状態の合金は冷却ロール7から離れ、不活性雰囲気中を飛行する。合金は薄帯状で飛行している間に雰囲気ガスに熱を奪われる結果、その温度は更に低下する。本実施形態では、雰囲気ガスの圧力を30kPa～常圧の範囲内に設定しているため、雰囲気ガスによる抜熱効果が強まり、合金中にNd₂Fe₁₄B型化合物を均一微細に析出・成長させることができる。なお、適切な量のTiなどの元素Mを原料合金中に添加していない場合には、上述したような冷却過程を経た急冷合金中には、-Feが優先的に析出・成長するため、最終的な磁気特性が劣化してしまうことになる。

30

【0115】

本実施形態では、ロール表面速度を2m/秒以上30m/秒以下の範囲内に調節し、かつ、雰囲気ガスによる二次冷却効果を高めるために雰囲気ガス圧力を30kPa以上にすることによって、平均結晶粒径80nm以下の微細なR₂Fe₁₄B型化合物相を60体積%以上含む急冷合金を作製している。

【0116】

なお、本発明のコンパウンドに用いるTi含有ナノコンポジット磁粉を作製するための液体急冷法としては、例示したノズルやオリフィスによって冷却ロールの表面に供給する合金溶湯の流量を制御するメルトスピニング法に限られず、ノズルやオリフィスを用いないストリップキャスト法等の種々の方法を用いることができる。また、単ロール法以外に、2つの冷却ロールを用いる双ロール法を用いてもよい。

40

【0117】

上記急冷法の中でも、ストリップキャスト法の冷却速度は比較的lowく、 $10^2 \sim 10^5$ / 秒である。本実施形態では、適切な量のTiを合金に添加することにより、ストリップキャスト法による場合でもFe初晶を含まない組織が大半を占める急冷合金を形成することができる。ストリップキャスト法は、工程費用が他の液体急冷法の半分程度以下であるため、メルトスピニング法に比べて大量の急冷合金を作製する場合に有効であり、量産に適

50

した技術である。原料合金に対して元素Mを添加しない場合や、元素Tiの代わりにCr、V、Mn、Mo、Ta、および/またはWを添加した場合には、ストリップキャスト法を用いて急冷合金を形成しても、Fe初晶を多く含む金属組織が生成するため、所望の金属組織を形成することができない。

【0118】

また、メルトスピニング法やストリップキャスト法においてロール表面周速度を調整することによって、合金の厚さを制御することができる。ロール表面周速度を調整することによって、厚さが60 μm以上300 μm以下の範囲の合金（典型的には薄帯状）を形成すると、この合金は、上記の微細な組織から構成されているため、粉碎工程によって種々の方位に破断しやすい。その結果、等軸的な形状の（アスペクト比が1に近い）粉末粒子が得られやすい。すなわち、一定の方位に沿って平たく伸びた粉末粒子が得られるのではなく、等軸的な形状、すなわち球形に近い形状の粉末粒子が形成される。

10

【0119】

これに対して、ロール表面周速度を速くして合金の厚さを60 μmより薄くすると、従来の急冷磁石のように、合金の金属組織がロール接触面に垂直な方位に揃う傾向がある。そのため、その方位に沿って破断しやすくなり、粉碎によって得られた粉末粒子は、合金の表面に平行な方向に沿って平たく伸びた形状となりやすく、アスペクト比が0.3未満の粉末粒子が生成されやすい。

【0120】

図6(a)は、本実施形態による磁石粉末の製造方法の粉碎工程前における合金10と、粉碎工程後の粉末粒子11を模式的に示している。一方、図6(b)は、従来の急冷磁石粉末の製造方法の粉碎工程前における合金薄帯12と、粉碎工程後の粉末粒子13を模式的に示している。

20

【0121】

図6(a)に示されるように、本実施形態の場合は、粉碎前の合金10が結晶粒径の小さな等軸晶によって構成されているため、ランダムな方位に沿って破断しやすく、等軸的な粉末粒子11が生成されやすい。これに対し、従来の急冷合金の場合は、図6(b)に示されるように、合金薄帯12の表面に対してほぼ垂直な方向に破断しやすいため、粒子13の形状は扁平なものとなる。

【0122】

このように、ロール表面周速度を2 m/秒から20 m/秒、好ましくは5 m/秒から17 m/秒、さらに好ましくは8 m/秒から15 m/秒の範囲に制御し、合金薄帯の厚さを60 μmから300 μmの範囲に調整することによって、アスペクト比が0.3以上、好ましくは0.4以上1.0以下で、磁気特性に優れた粉末を得ることができる。

30

【0123】

<熱処理>

本実施形態では、前記急冷合金の熱処理をアルゴン雰囲気中で実行する。好ましくは、昇温速度を0.08 /秒~20 /秒として、550 以上850 以下の温度で30秒以上20分以下の時間保持した後、室温まで冷却する。この熱処理によって、アモルファス相中に準安定相の微細結晶が析出・成長し、ナノコンポジット組織構造が形成される。本実施形態によれば、熱処理の開始時点で既に微細なNd₂Fe₁₄B型結晶相が全体の60体積%以上存在しているため、-Fe相や他の結晶相の粗大化が抑制され、Nd₂Fe₁₄B型結晶相以外の各構成相（軟磁性相）が均一に微細化される。

40

【0124】

なお、熱処理温度が550 を下回ると、熱処理後もアモルファス相が多く残存し、急冷条件によっては、保磁力が十分なレベルに達しない場合がある。また、熱処理温度が850 を超えると、各構成相の粒成長が著しく、残留磁束密度B_rが低下し、減磁曲線の角形性が劣化する。このため、熱処理温度は550 以上850 以下が好ましいが、より好ましい熱処理温度の範囲は570 以上820 以下である。

【0125】

50

本実施形態では、雰囲気ガスによる二次冷却効果のため、急冷合金中に十分な量の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相が均一かつ微細に析出している。このため、急冷合金に対して敢えて結晶化熱処理を行わない場合でも、急冷凝固合金自体が十分な磁気特性を発揮し得る。そのため、結晶化熱処理は必須の工程ではないが、これを行なうことが磁気特性向上のためには好ましい。なお、従来に比較して低い温度の熱処理でも十分に磁気特性を向上させることが可能である。

【0126】

熱処理雰囲気は、合金の酸化を防止するため、不活性ガス雰囲気が好ましい。0.1 kPa 以下の真空中で熱処理を行っても良い。

【0127】

なお、原料合金に炭素を添加すると、磁粉の耐酸化性がさらに向上する。十分な量の C を添加している場合は、急冷合金に対する熱処理を大気雰囲気下で行なっても良い。

【0128】

熱処理前の急冷合金中には、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相およびアモルファス相以外に、 Fe_3B 相、 Fe_{23}B_6 、および $\text{R}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 相等の準安定相が含まれていても良い。その場合、Ti 添加の効果により、熱処理によって、 $\text{R}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 相は消失し、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の飽和磁化と同等、または、それよりも高い飽和磁化を示す鉄基硼化物（例えば Fe_{23}B_6 ）や $\alpha\text{-Fe}$ を結晶成長させることができる。

【0129】

本発明のコンパウンドに含まれる Ti 含有ナノコンポジット磁粉では、最終的に $\alpha\text{-Fe}$ のような軟磁性相が存在していても、Ti の効果によってその粒成長が抑制されて、組織が微細化されている。その結果、軟磁性相と硬磁性相とが交換相互作用によって磁氣的に結合するため、優れた磁気特性が発揮される。

【0130】

熱処理後における $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相の平均結晶粒径は、単磁区結晶粒径である 300 nm 以下となる必要があり、100 nm 以上 200 nm 以下、更には 20 nm 以上 150 nm 以下であることが好ましく、20 nm 以上 100 nm 以下であることが更に好ましい。これに対し、硼化物相や $\alpha\text{-Fe}$ 相の平均結晶粒径が 100 nm を超えると、各構成相間に働く交換相互作用が弱まり、減磁曲線の角形性が劣化するため、 $(BH)_{\max}$ が低下してしまう。これらの平均結晶粒径が 1 nm を下回ると、高い保磁力が得られなくなる。以上のことから、硼化物相や $\alpha\text{-Fe}$ 相などの軟磁性相の平均結晶粒径は 1 nm 以上 100 nm 以下、好ましくは 50 nm 以下であることが好ましく、30 nm 以下であることが更に好ましい。

【0131】

なお、熱処理前に急冷合金の薄帯を粗く切断または粗粉碎しておいてもよい。熱処理後、得られた合金粗粉末（または薄帯）を粉碎し、磁粉を作製することによって、Ti 含有ナノコンポジット磁粉を製造することができる。

【0132】

< 粉碎工程の説明 >

本発明の希土類系ボンド磁石用コンパウンドには、最大粒径が 500 μm 以下、特に 300 μm 以下の希土類合金粉末が好適に用いられる。平均粒径は圧縮成形に用いる場合 50 μm から 200 μm の範囲にあることが好ましく、100 μm から 150 μm の範囲にあることがより好ましい。

【0133】

磁粉のアスペクト比は、コンパウンドの流動性に影響する。本発明のコンパウンドに 2 質量% 以上含まれる Ti 含有ナノコンポジット磁粉のアスペクト比は、0.3 以上 1.0 以下であることが好ましい。もちろん、アスペクト比が 0.3 未満の Ti 含有ナノコンポジット磁粉と混合して用いてもよい。さらに流動性に優れたコンパウンドを得るためには、磁粉全体の 70% 以上がアスペクト比 0.3 以上 1.0 以下とすることが好ましく、アスペクト比が 0.3 以上 1.0 以下の Ti 含有ナノコンポジット磁粉を 70 質量% 以上含む

10

20

30

40

50

磁粉を用いてコンパウンドを調製することがさらに好ましい。もちろん、MQ粉など粉末粒子のアスペクト比が0.3未満の粉末粒子と混合して用いることもできる。

【0134】

上述のようなアスペクト比を有するTi含有ナノコンポジット磁粉は、例えば図7(a)に示すようなピンディスクミル装置などを用いて、厚さが60 μ m以上300 μ m以下の合金薄帯を粉砕することによって作製することができる。図7(a)は、本実施形態に使用するピンミル装置の一例を示す断面図である。このピンミル装置40はピンディスクミルであり、片面に複数のピン41が配列されたディスク(円盤)42aおよび42bを2枚対向させ、互いのピン41が衝突しないように配置されている。少なくとも一方の円盤42aおよび/または42bが高速で回転する。図7(a)の例では、円盤42aが軸43の周りを回転する。回転する側の円盤42aの正面図を図7(b)に示す。図7(b)の円盤42a上では、ピン41が複数の同心円を描くように配列されている。固定されている円盤42bでも、ピン41は同心円を描くように配列されている。

10

【0135】

ピンディスクミルによって粉砕されるべき被粉砕物は、投入口44から2枚の円盤が対向している隙間の空間内に送り込まれ、回転する円盤42a上のピン41および停止している円盤42b上のピン41に衝突し、その衝撃によって粉砕されることになる。粉砕によって生成された粉末は矢印Aの方向に飛ばされ、最終的には1箇所に集められる。

【0136】

本実施形態のピンミル装置40において、ピン41を支持する円盤42aおよび42bはステンレス鋼などから形成されているが、ピン41は炭素鋼、セラミックスおよびタンゲステンカーバイド(WC)焼結体等の超合金材料から形成されている。超合金材料としては、WC焼結体以外にも、TiC、MoC、NbC、TaC、Cr₃C₂等を好適に用いることができる。これらの超合金は、IVa、Va、およびVIa族に属する金属の炭化物粉末をFe、Co、Ni、Mo、Cu、Pb、もしくはSnまたはこれらの合金を用いて結合した焼結体である。

20

【0137】

例えば、上記ピンミル装置を用いて平均粒径が100 μ m以下となるような条件で粉砕を実行すれば、粒子のアスペクト比が0.3以上1.0以下の粉末を得ることができる。また、例えば粒径が53 μ m以下、あるいは38 μ m以下の粉末粒子は、これらを分級することによって得られる。

30

【0138】

原料合金を細かく粉砕するほど、アスペクト比は1.0に近づく傾向にある。アスペクト比が1.0に近いものほど充填性を改善する効果が高く、アスペクト比が0.4以上1.0以下であることが好ましく、0.5以上1.0以下であることがさらに好ましく、0.6以上1.0以下であることが最も好ましい。本発明に用いるTi含有ナノコンポジット磁粉は後に述べるように優れた耐酸化性を有しているので、このように細かく粉砕することによってアスペクト比が高い粉末を作製したときにおいてもほとんど磁気特性の低下が起こらないという利点を有している。

【0139】

本実施形態で好適に用いられるピンミル装置は、ディスク上にピンが配列されたピンディスクミルに限定されず、例えば、円筒上にピンが配列された装置であってもよい。ピンミル装置を用いると、正規分布に近い粒度分布を有する粉末を得ることができ、平均粒径の調整が容易で、且つ、量産性に優れるという利点がある。

40

【0140】

本実施形態で好適に用いられるピンミル装置は、ディスク上にピンが配列されたピンディスクミルに限定されず、例えば、円筒上にピンが配列された装置であってもよい。ピンミル装置を用いると、正規分布に近い粒度分布を有する粉末を得ることができ、平均粒径の調整が容易で、且つ、量産性に優れるという利点がある。

【0141】

50

アトマイズ法

本発明に用いられるTi含有ナノコンポジット磁粉は、ストリップキャスト法よりも達成可能な冷却速度がさらに遅いアトマイズ法を用いて製造することができる(本願出願人による特願2001-231560号参照)。

【0142】

上記組成を有する合金の溶湯からアトマイズ法によってTi含有ナノコンポジット磁粉を作製するには、ガスアトマイズ法、遠心アトマイズ法、回転電極法、真空法、または衝撃法などを用いることができる。遠心アトマイズ法および回転電極法を用いる場合には、高圧でガスを吹きつけて冷却速度を高めることが好ましい。

【0143】

以下、図8(a)および(b)を参照しながら、ガスアトマイズ法を用いる実施形態を説明する。

【0144】

図8(a)は、本実施形態で好適に使用され得るガスアトマイズ装置の構成例を示している。図示されている装置は、合金を高周波加熱または抵抗加熱によって溶解し、合金溶湯51を貯える溶解槽52と、ガスアトマイズによって磁粉(アトマイズ粉)53が形成される噴霧室54とを備えている。溶解槽52が置かれる溶解室や、噴霧室54の内部は、いずれも、好適には不活性ガス雰囲気(アルゴンまたはヘリウム)で満たされている。

【0145】

溶解槽52の底部には溶湯用ノズル(ノズル径:0.5~3.0mm)55があり、溶湯用ノズル55を介して合金溶湯51が噴霧室54の内部に噴射される。溶湯用ノズル55の下方には、図8(b)に示すリング状ガスノズル56が配置されており、このリング状ガスノズル56の複数の孔からリング内側に向けて冷却ガスが強く噴射される。その結果、合金溶融の小滴が多数形成され、周囲のガスによって熱を奪われつつ急冷される。急冷により凝固した金属の小滴は、ガスアトマイズ装置内の底部において磁粉53として集められる。

【0146】

このようなガスアトマイズ装置を用いる場合、合金溶湯の粘度や噴霧ガスのエネルギーなどを制御することにより、粉末の粒度分布を調節することができる。

【0147】

なお、アモルファス生成能の低い合金溶湯をガスアトマイズ法によって急冷・凝固させる場合、非晶質または微細結晶組織を有する粉末粒子を作製するには、粒径が例えば20μm以下となるような条件でアトマイズを行う必要があった。それは、形成する粉末粒子の粒径が小さいほど、各粒子の体積に対する表面積の比率が増加し、冷却効果が高まるためである。従来技術によれば、粒径が大きくなると、粒子内部は十分な速度で冷却されず、粗大化した結晶組織が形成されるため、磁気特性が劣化することになる。このような現象が生じると、特にナノコンポジット磁粉の場合、磁気特性の劣化が顕著に生じてしまう。

【0148】

本実施形態によれば、たとえ粉末粒径が20~100μmと大きい場合でも、粉末粒子の内部まで均一かつ十分な速度での急冷が実現するため、優れた磁気特性を示すナノコンポジット磁粉が作製される。

【0149】

[熱処理]

上述のガスアトマイズ装置によって作製された磁粉に対しては、その後に、アルゴン(Ar)などの不活性ガス雰囲気中で熱処理を実行することが望ましい。熱処理工程の昇温速度は、好ましくは、0.08/秒以上20/秒以下とし、500以上800以下の温度で30秒以上60分以下の時間保持した後、室温まで冷却する。この熱処理によって、ガスアトマイズによって粉末粒子中にアモルファス相が残存していた場合でも、ほぼ完全な結晶質組織が得られる。

【0150】

熱処理雰囲気は、合金の酸化を防止するため、ArガスやN₂ガスなどの不活性ガスが好ましい。1.3kPa以下の真空中で熱処理を行っても良い。

【0151】

なお、原料合金に炭素を添加すると、磁粉の耐酸化性がさらに向上する。充分な量のCを添加している場合は、アトマイズ粉に対する熱処理を大気雰囲気下で行なっても良い。また、本実施形態における磁粉は、アトマイズによって結晶化した段階で既に球形の形状を有しており、その後に機械的な粉碎処理を受けていないため、磁粉の単位質量あたりの表面積が公知の機械的粉碎粉に比較して非常に小さい。そのため、熱処理工程時や、他の工程時に大気と接触しても酸化しにくいという利点もある。

【0152】

本発明に用いられるTi含有ナノコンポジット磁粉は、例えば上述のメルトスピニング法とガスアトマイズ法とを組み合わせた急冷法を用いて製造することもできる。

【0153】

[組成の限定理由]

本発明のコンパウンドに用いられるTi含有ナノコンポジット磁粉は、組成式 $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$ で表される(TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された元素であってBをかならず含む少なくとも1種の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類元素、MはTi、Zr、およびHfからなる群から選択された金属元素であって、Tiを必ず含む少なくとも1種の金属元素、組成比率x、y、zおよびmが、それぞれ、 $10 < x < 20$ 原子%、 $6 < y < 10$ 原子%、 $0.1 < z < 1.2$ 原子%、および $0 < m < 0.5$)で表される組成を有する。

【0154】

Qは、その全量がB(硼素)から構成されるか、または、BおよびC(炭素)の組み合わせから構成される。Qの総量に対するCの原子比率割合は0.25以下であることが好ましい。

【0155】

Qの組成比率xが10原子%以下になると、急冷時の冷却速度が 10^2 /秒 \sim 10^5 /秒程度と比較的低い場合、 $R_2Fe_{14}B$ 型結晶相とアモルファス相とが混在する急冷合金を作製することが困難になり、その後に熱処理を施しても700kA/m未満のH_{cj}しか得られない。そのため、メルトスピニング法やストリップキャスト法でロール表面周速度を比較的遅くしてアスペクト比が0.3 \sim 1.0でかつ優れた磁気特性を有する磁粉を作製することが困難になる。さらに、液体急冷法の中でも工程費用が比較的安いストリップキャスト法やアトマイズ法を採用できなくなり、磁粉の製造コストが上昇してしまうことになる。一方、Qの組成比率xが20原子%を超えると、結晶化熱処理後も残存するアモルファス相の体積比率が増し、同時に、構成相中で最も高い飽和磁化を有する α -Feの存在比率が減少するため、残留磁束密度B_rが低下してしまう。以上のことから、Qの組成比率xは10原子%を超え、20原子%以下となるように設定することが好ましい。より好ましい組成比率xの範囲は10原子%以上17原子%以下である。さらに、鉄基硼化物相を効率よく析出させB_rを向上させることが可能なことから、xの範囲を10原子%以上14原子%以下にすることがさらに好ましい。なお、 $15 < x < 20$ 原子%のときには、 $3.0 < z < 1.2$ 原子%を満足することが好ましい。

【0156】

Rは、希土類元素(Yを含む)の群から選択された1種以上の元素である。LaまたはCeが存在すると、保磁力および角形性が劣化するため、LaおよびCeを実質的に含まないことが好ましい。ただし、微量のLaやCe(0.5原子%以下)が不可避免的に混入する不純物として存在する場合は、磁気特性上、問題ない。したがって、0.5原子%以下のLaやCeを含有する場合は、LaやCeを実質的に含まないといえる。

【0157】

Rは、より具体的には、PrまたはNdを必須元素として含むことが好ましく、その必須

10

20

30

40

50

元素の一部をDyおよび/またはTbで置換してもよい。Rの組成比率yが全体の6原子%未満になると、保磁力の発現に必要な $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する化合物相が十分に析出せず、700kA/m以上の保磁力 H_{cJ} を得ることができなくなる。また、Rの組成比率yが10原子%以上になると、強磁性を有する鉄基硼化物や $-Fe$ の存在量が低下する。と同時に、磁粉の耐食性や耐酸化性が低下し、本発明による効果が得られにくくなる。故に、希土類元素Rの組成比率yは6原子%以上10原子%未満の範囲、例えば、6原子%以上9.5原子%以下に調節することが好ましい。より好ましいRの範囲は7原子%以上9.3原子%以下であり、さらに好ましいRの範囲は8原子%以上9.0原子%以下である。

【0158】

添加金属元素Mは、Tiを必須としており、更にZrおよび/またはHfを含んでいても良い。Tiは、前述した効果を得るためには必須の元素であり、保磁力 H_{cJ} および残留磁束密度 B_r の向上および減磁曲線の角形性の改善に寄与し、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ を向上させる。

【0159】

金属元素Mの組成比率zが全体の0.1原子%未満になると、Ti添加の効果が十分に発現しないことがあり、zは0.5原子%以上であることが好ましい。一方、金属元素Mの組成比率zが全体の12原子%を超えると、結晶化熱処理後も残存するアモルファス相の体積比率が増すため、残留磁束密度 B_r の低下を招来しやすい。以上のことから、金属元素Mの組成比率zは0.1原子%以上12原子%以下の範囲とすることが好ましい。より好ましいzの範囲の下限は、0.5原子%、さらに好ましい下限は1.0原子%であり、より好ましいzの範囲の上限は8.0原子%である。更に好ましいzの範囲の上限は6.0原子%である。

【0160】

また、Qの組成比率xが高いほど、Q(例えばB)を含むアモルファス相が形成されやすいので、金属元素Mの組成比率zを高くすることが好ましい。これにより磁化の高い軟磁性鉄基硼化物を析出させたり、生成した鉄基硼化物の粒成長が抑制できる。具体的には、 $z/x > 0.1$ を満足させるように組成比率を調節することが好ましく、 $z/x > 0.15$ を満足させることがより好ましい。

【0161】

なお、Tiは特に好ましい働きをするため、金属元素MはTiを必ず含む。この場合、金属元素M全体に対するTiの割合(原子比率)は、70%以上であることが好ましく、90%以上であることが更に好ましい。

【0162】

Feは、上述の元素の含有残余を占めるが、Feの一部をCoおよびNiの一種または二種の遷移金属元素(T)で置換しても所望の硬磁気特性を得ることができる。Feに対するTの置換量が50%(すなわち、mが0.5)を超えると、0.7T以上の高い残留磁束密度 B_r が得られない。このため、置換量は0%以上50%以下(すなわち、0 < m < 0.5)の範囲に限定することが好ましい。なお、Feの一部をCoで置換することによって、減磁曲線の角形性が向上するとともに、 $R_2Fe_{14}B$ 相のキュリー温度が上昇するため、耐熱性が向上する。CoによるFe置換量の好ましい範囲は0.5%以上40%以下である。また、Al、Si、Cu、Ga、Ag、Pt、Au、Pb、V、Cr、Mn、Nb、Mo、Wを少量含んでいても磁気特性を劣化させるものではないが、2原子%以下の含有量とすることが好ましい。

【0163】

[磁粉の耐酸化性]

本発明の希土類系ボンド磁石用コンパウンドに用いられるTi含有ナノコンポジット磁粉の耐酸化性を従来の急冷磁石粉末と比較しながら説明する。

【0164】

ここでは、Ti含有ナノコンポジット磁粉と、従来の急冷磁石粉末としてMQI社から市

10

20

30

40

50

販されているMQP-BおよびMQP-O(何れも最大粒径が300 μ m以下)とを比較する。なお、Ti含有ナノコンポジット磁粉の試料は、以下のようにして作製した。

【0165】

まず、後述する実施例1と同様の方法で作製した急冷合金(ただし組成は、Nd:9原子%、B:11原子%、Ti:3原子%、Co:2原子%、残部Feの合金、平均厚さ:70 μ m、標準偏差:13 μ m)を850 μ m以下に粉碎した後、長さ約500mmの均熱帯を有するフープベルト炉を用い、Ar流気下、ベルト送り速度100mm/分にて680に保持した炉内へ粉末を20g/分の供給速度で投入することによって熱処理を施し、磁粉を得た。得られた磁粉を上述したピンディスクミルを用いてアスペクト比が0.4以上1.0以下の粉末を体積基準で30%程度含む粒度分布になるよう粉碎したものをTi含有ナノコンポジット磁粉の試料NCP-Oとした。

10

【0166】

表1に、それぞれの磁粉を種々の温度(23、300および350)で大気中に1時間放置した後の酸素含有率と磁気特性を示す。磁気特性は振動式試料磁力計を用いて測定した。23で測定した結果とともに、大気中で300および350でそれぞれ1時間放置した後に測定した結果を合せて示している。

【0167】

表1に示したように、MQP-Bは、大気中に300で1時間放置すると酸素含有量が0.67質量%まで増加し、350で1時間放置すると、1.93質量%まで増加した。MQP-Oは、300で1時間放置すると酸素含有量が0.24質量%まで増加し、350で1時間放置すると、0.59質量%まで増加した。

20

【0168】

これに対し、Ti含有ナノコンポジット磁粉NCP-Oは、大気中に300で1時間放置しても酸素含有量は0.10質量%までしか増加せず、350で1時間放置した後の酸素含有率は、0.20質量%までであり、従来の急冷磁石粉末に比較して耐酸化性に優れていることが分かる。

【0169】

また、それぞれの磁粉の加熱質量増加率を熱天秤を用いて測定した結果を図9に示す。なお、加熱雰囲気は大気中で、昇温速度は10/分とした。図9から分かるように、Ti含有ナノコンポジット磁粉NCP-Oは、MQP-BやMQP-Oに比べて酸化による質量増加が少なく、耐酸化性に優れている。

30

【0170】

次に、表1の磁気特性についてみると、MQP-Bは、磁気特性の低下も著しく、例えば(BH)_{max}は、300で1時間放置すると23で1時間放置したものの約65%まで低下し、350で1時間放置すると約30%まで低下した。また、MQP-Oの(BH)_{max}は、350で1時間放置すると23で1時間放置したものの約80%未満にまで低下した。これに対し、Ti含有ナノコンポジット磁粉NCP-Oは、350で1時間放置しても、その(BH)_{max}は23で1時間放置したものの約90%までしか低下しなかった。

【0171】

このように、Ti含有ナノコンポジット磁粉は耐酸化性に優れているので、ボンド磁石を作製する工程(例えば、コンパウンドの調製および/または熱硬化)において磁粉が酸化されにくい。従って、磁粉の酸化を抑制するために従来の急冷磁石粉末(特にMQP-B)で必要であった磁粉の防錆処理を簡素化または省略することができる。また、従来の急冷磁石粉末を用いる場合には、磁粉の酸化を抑制するために、真空またはArなどの不活性ガス雰囲気中で加熱硬化する必要があるが、Ti含有ナノコンポジット磁粉を用いることによって、大気中で加熱硬化することが可能となる。すなわち、Ti含有ナノコンポジット磁粉を用いることによって、ボンド磁石の製造工程を簡略化し、コストを削減することができる。さらに、従来の急冷磁石粉末は、耐酸化性が低かったので、例えば250~300程度の温度で樹脂と混練する工程や成形する工程を必要とする射出成形用の

40

50

ボンド磁石には適用することが難しかったが、Ti含有ナノコンポジット磁粉を用いることによって、射出成形によって作製されるボンド磁石を得ることができる。Ti含有ナノコンポジット磁粉と従来の急冷磁石粉末および/または従来のナノコンポジット磁粉を混合して用いる場合には、Ti含有ナノコンポジット磁粉の優れた耐酸化性の利点を十分に得るために、300の温度で1時間大気中に放置した後の酸素含有率が0.24質量%未満となるように混合比率を調整した磁粉を用いることが好ましく、上記の酸素含有率が0.2質量%以下となるように調製された磁粉を用いることがより好ましい。例えば、各種回転機やアクチュエータ用のボンド磁石に求められる磁気特性を考慮すると、これらのボンド磁石用コンパウンドに好適に用いられる磁粉の磁気特性としては、最終的な状態で、 B_r 0.7 T、 $(BH)_{max}$ 80 kJ/m³、 H_{cJ} 600 kA/mを満足することが好ましい。上述の耐酸化性を有する磁粉を用いると、コンパウンドおよびボンド磁石の作製工程における酸化の影響を考慮しても上記の磁気特性を得ることができる。

【0172】

【表1】

磁粉	放置温度 (°C)	$(BH)_{max}$ (kJ/m ³)	B_r (T)	H_{cJ} (kA/m)	O ₂ (%)
NCP-0	23	107.0	0.802	1009.7	0.02
	300	103.1	0.790	989.3	0.10
	350	96.1	0.774	1006.8	0.20
MQP-B	23	122.0	0.899	732.6	0.04
	300	79.3	0.762	686.8	0.67
	350	38.2	0.546	635.8	1.93
MQP-O	23	113.0	0.818	1007.6	0.04
	300	105.7	0.802	999.0	0.24
	350	88.5	0.744	977.4	0.59

【0173】

本発明のコンパウンドに用いられるTi含有ナノコンポジット磁粉は、その組成および組織の特徴のため、その磁気特性に粒径依存性が小さいという特徴を有している。Ti含有ナノコンポジット磁粉は、希土類元素Rの含有率が比較的 low、Rがリッチな粒界相が存在しないのに加え、 $R_2Fe_{14}B$ 相を取り囲むように小さな硼化物相が分散しており、さらにTiは硼素との親和性が高いので硼化物相は他の相よりも多くのTiを含有している。その結果、Ti含有ナノコンポジット磁粉は、従来の急冷磁石粉末に比べ耐酸化性に優れている。

【0174】

従来の急冷磁石粉末は比較的少量の希土類元素Rを含むので酸化されやすく、粒径が小さいほど粉末粒子表面の酸化による磁気特性の低下が顕著となる。一例として、MQP-Bについて、JIS Z 8801の標準ふるいを用いて分級した磁粉の粒度別の磁気特性を表2に示す。MQP-B(最大粒径300 μm以下)では、表2に示すように、粒径(粒度)が75 μm以下、特に53 μm以下の粉末粒子の磁気特性が低下している。残留磁束密度 B_r についてみると、最も高い値を示している125 μm超150 μm以下の粉末粒子の残留磁束密度 B_r (0.90 T)に対して、53 μm以下の粉末粒子の残留磁束密度 B_r (0.79 T)は90%未満にまで低下している。また、 $(BH)_{max}$ について見ると、53 μm以下の粉末粒子の平均の $(BH)_{max}$ (38 μm以下と38 μm超53 μm以下の値の単純平均)は85.5 kJ/m³であり、150 μm超212 μm以下の粉末粒子の平均の $(BH)_{max}$ (150 μm超180 μm以下と180 μm超212 μ

m以下の値の単純平均)である 114.6 kJ/m^3 の75%未満にまで低下している。

【0175】

これに対し、Ti含有ナノコンポジット磁粉は酸化による磁気特性の低下の割合が低く、磁気特性の粒径依存性が小さい。一例として、ナノコンポジット磁粉NCP-0について、JIS Z 8801の標準ふるいを用いて測定した磁粉の粒度分布ならびに粒度別の磁気特性を表3に示す。ナノコンポジット磁粉NCP-0(最大粒径 $300 \mu\text{m}$ 以下)では、表3に示すように、磁気特性はほとんど粒径(粒度)に依存せず、優れた磁気特性を有している。例えば、残留磁束密度 B_r は、最も高い値を示している $106 \mu\text{m}$ 超 $125 \mu\text{m}$ 以下の粉末粒子の残留磁束密度 B_r (0.845 T)に対して、 $53 \mu\text{m}$ 以下の粉末粒子の残留磁束密度 B_r (約 0.829 T)は98%以上の値を有している。また、 $(BH)_{\text{max}}$ についても、 $53 \mu\text{m}$ 以下の粉末粒子の平均の $(BH)_{\text{max}}$ は 104.6 kJ/m^3 であり、 $150 \mu\text{m}$ 超 $212 \mu\text{m}$ 以下の粉末粒子の平均の $(BH)_{\text{max}}$ である 106.6 kJ/m^3 の98%以上の値を有している。種々の組成のTi含有ナノコンポジット磁粉について同様の評価を行った結果、ほとんどの組成についてナノコンポジット磁粉の $53 \mu\text{m}$ 以下の粉末粒子の平均の $(BH)_{\text{max}}$ は、 $150 \mu\text{m}$ 超 $212 \mu\text{m}$ 以下の粉末粒子の平均の $(BH)_{\text{max}}$ の90%以上の値を有し、多くの組成について95%以上の値が得られることが分かった。

【0176】

【表2】

粒度 (μm)	MQP-B		
	$(BH)_{\text{max}}$ (kJ/m^3)	H_{cJ} (kA/m)	B_r (T)
38以下	83.7	744	0.79
38超~53	87.2	752	0.79
53超~75	94.2	739	0.82
75超~106	108.3	748	0.84
106超~125	111.5	754	0.86
125超~150	116.8	741	0.90
150超~180	115.7	750	0.88
180超~212	113.4	763	0.85
212超~250	110.1	755	0.87
250超	112.9	752	0.88

【0177】

【表3】

粒度 (μm)	NCP-0			
	質量%	$(\text{BH})_{\text{max}}$ (kJ/m^3)	H_{cJ} (kA/m)	B_r (T)
38以下	9.36	104.5	854.66	0.830
38超~53	6.83	104.77	844.00	0.829
53超~75	12.34	107.16	853.39	0.831
75超~106	19.76	110.67	859.75	0.837
106超~125	12.23	112.64	866.12	0.845
125超~150	15.24	111.63	864.21	0.843
150超~180	9.42	105.64	896.30	0.820
180超~212	8.89	107.61	849.41	0.831
212超~250	4.27	99.67	851.16	0.814
250超	1.65	88.44	844.64	0.800

10

【0178】

20

このように、Ti含有ナノコンポジット磁粉は従来の急冷磁石粉末と同等以上の磁気特性を有しているため、従来の急冷磁石粉末（例えばMQ粉）の代わりに希土類系ボンド磁石用コンパウンドの磁粉として用いることができる。さらに、Ti含有ナノコンポジット磁粉を用いると、上述したような種々の優れた特性を有するコンパウンドを得ることができる。勿論、ボンド磁石用磁粉をTi含有ナノコンポジット磁粉のみで構成しても良いが、例えば、上述したMQ粉のうちの粒径が $53\mu\text{m}$ 以下の粉末粒子をTi含有ナノコンポジット磁粉に置き換えることによっても大きな効果を得ることができる。

【0179】

以下に、 $53\mu\text{m}$ 以下および $38\mu\text{m}$ 以下の微粒子を混入することによって充填性が改善される効果を実験結果を例示しながら説明する。

30

【0180】

まず、表4に示すような種々の粒度分布を有するナノコンポジット磁粉の試料NCP-1からNCP-5を作製した。なお、NCP-1の磁粉は、 0.5mm のスクリーンを用いてパワーミルで粉砕することによって調製し、他のNCP-2~NCP-5の磁粉は、上述したピンミル装置を用いて、それぞれ回転数を 3000rpm 、 4000rpm 、 5000rpm および 8000rpm とすることによって調製した。これらの磁粉試料NCP-1からNCP-5をタップデンサを用いてタップ密度を測定した結果を表5に示す。表5には、それぞれの磁粉試料中に含まれる粒径が $53\mu\text{m}$ 以下の粉末粒子の質量%および粒径が $250\mu\text{m}$ 超の粉末粒子の質量%を合せて示している。

【0181】

40

表5の結果からわかるように、粒径が $53\mu\text{m}$ 以下の粒子を10質量%以上（厳密には9.5質量%以上）含む試料NCP-3~NCP-5は、タップ密度が $4.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上と高く、磁粉の充填性が優れていることが分かる。磁粉のタップ密度で評価される磁粉の充填性は、ボンド磁石用のコンパウンドの粉末の充填性と関連しており、充填性の高い磁粉を用いて調製されたコンパウンドの粉末の充填性も高くなる。従って、粒径が $53\mu\text{m}$ 以下のナノコンポジット磁粉を10質量%含む磁粉を用いることによって、ボンド磁石用コンパウンドの粉末の充填性や流動性が改善され、高品質の成形体を得ることができる。

【0182】

【表4】

50

粒度 (μm)	質量%				
	NCP-1	NCP-2	NCP-3	NCP-4	NCP-5
38以下	2.37	2.05	4.86	8.88	17.99
38超~53	1.91	2.54	4.64	7.42	20.90
53超~75	4.90	5.17	11.80	16.36	26.92
75超~106	11.57	13.87	23.08	26.30	23.60
106超~125	7.30	11.11	13.49	12.56	5.59
125超~150	12.29	14.10	16.26	13.40	3.37
150超~180	13.47	17.53	10.67	7.90	1.15
180超~212	17.37	17.64	9.08	4.09	0.37
212超~250	16.84	8.80	3.49	1.76	0.09
250超~300	9.26	4.34	1.56	0.77	0.03
300超	2.72	2.87	1.03	0.50	0.00

10

【 0 1 8 3 】

【 表 5 】

試料No.	質量%		タップ密度 (g/cm^3)
	53 μm 以下	250 μm 超	
NCP-1	4.30	12.00	4.01
NCP-2	4.59	7.21	4.12
NCP-3	9.50	2.59	4.28
NCP-4	16.30	1.27	4.25
NCP-5	38.90	0.00	4.33

20

【 0 1 8 4 】

さらに、成形密度を向上するためには、粒径が38 μm 以下の粉末粒子を含むことが好ましい。表6に示す粒度分布を有するTi含有ナノコンポジット磁粉NCP-11からNCP-16を調製し、それぞれ2質量%のエポキシ樹脂と混合することによってコンパウンドを得た。それぞれのコンパウンドを用いて成形圧力980 MPa ($10\text{ t}/\text{cm}^2$)で圧縮成形することによってボンド磁石成形体を得た。それぞれのボンド磁石成形体の密度を、それぞれのコンパウンドに用いた磁粉中の粒径が38 μm 以下の粉末粒子の含有率とともに図10に示す。

30

【 0 1 8 5 】

【 表 6 】

粒度 (μm)	質量%					
	NCP-11	NCP-12	NCP-13	NCP-14	NCP-15	NCP-16
38以下	2.1	4.9	9.4	11.6	15.0	18.0
38超~53	2.5	4.6	6.8	11.0	23.2	20.9
53超~75	5.2	11.8	12.3	14.4	26.0	26.9
75超~106	13.9	23.1	19.8	20.3	22.4	23.6
106超~125	11.1	13.5	12.2	13.5	6.1	5.6
125超~150	14.1	16.3	15.2	10.4	2.9	3.4
150超~180	17.5	10.7	9.4	9.0	2.2	1.2
180超~212	17.6	9.1	8.9	6.9	1.7	0.4
212超~250	8.8	3.5	4.3	2.1	0.5	0.1
250超~300	4.3	1.6	1.7	0.8	0.1	0.0
300超	2.9	1.0	0.0	0.1	0.0	0.0

【0186】

図10からわかるように、 $38\mu\text{m}$ 以下の粉末粒子の含有率が低すぎても高すぎても成形体の密度は低下する。種々検討した結果、高い成形体密度を得るためには、粒径が $38\mu\text{m}$ 以下の粉末粒子を約8質量%以上含む磁粉を用いることが好ましい。但し、粒径が $38\mu\text{m}$ 以下の粉末粒子の含有率が約16質量%を超える磁粉を用いると、成形性が低下し、高い密度を有する高品位の成形体を得られないことがある。

【0187】

なお、圧縮成形用のコンパウンドについて、磁粉の粒径と成形性の関係を説明したが、射出成形や押し出し成形などの他の成形用のコンパウンドについても同様のことが言える。

【0188】

〔コンパウンドおよび磁石体の製造方法の説明〕

上述のTi含有ナノコンポジット磁粉を含むボンド磁石用磁粉は、樹脂等の結合剤と混合され、ボンド磁石用コンパウンドが製造される。

【0189】

射出成形用のコンパウンドは、例えば公知の混練装置（例えばニーダや押し出し機）を用いて磁粉と熱可塑性樹脂とを混練することによって製造される。また、圧縮成形用のコンパウンドは、例えば溶剤で希釈した熱硬化性樹脂と磁粉とを混合し、溶剤を除去することによって製造される。得られた磁粉と樹脂との混合物は、必要に応じて、所定の粒度となるように解砕される。解砕の条件などを調整することによって、顆粒状としてもよい。また、粉砕によって得られた粉末材料を造粒してもよい。

【0190】

磁粉の耐食性を向上するために、磁粉の表面に予め化成処理等の公知の表面処理を施しても良い。さらに、磁粉の耐食性や樹脂との濡れ性、コンパウンドの成形性をさらに改善するために、シラン系、チタネート系、アルミネート系、ジルコネート系などの各種カップリング剤を使用することが好ましい。また、コロイダルシリカなどセラミックス超微粒子、ステアリン酸亜鉛やステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アミドなどの潤滑剤を使用することにより、混練機や成形機とコンパウンドとの潤滑性を向上でき、流動性をさらに向上させることができるため好ましい。さらに、熱安定剤、難燃剤、可塑剤などを使用してもよい。

【0191】

磁石用コンパウンドは種々の成形方法で種々の用途に用いられるので、用途に応じて、樹脂の種類および磁粉の配合比率が適宜決められる。樹脂としては、例えばエポキシ樹脂、フェノール樹脂やメラミン樹脂などの熱硬化性樹脂や、ポリアミド（ナイロン66、ナイ

10

20

30

40

50

ロン6、ナイロン12等)や、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリフェニレンサルファイドなどの熱可塑性樹脂や、ゴムやエラストマ、さらには、これらの変性体、共重合体、混合物などを用いることができる。特に、これまで工業的規模での利用が難しかった180以上の軟化点を有するナイロン6やポリフェニレンサルファイドなどの高融点樹脂を用いたコンパウンドを比較的容易に作製できる。

【0192】

さらに、Ti含有ナノコンポジット磁粉を用いることによって、成形性や流動性を改善することができるので、従来は用いることが難しかった高粘度の樹脂を用いることもできる。さらに、磁粉は酸化されにくいので、融点または軟化点が高く従来は使用できなかった樹脂(例えば、ポリイミドや液晶ポリマなど、また、種々の樹脂の高分子量グレード品)を用いることができるので、ボンド磁石の特性(耐熱性など)を改善することが出来る。

10

【0193】

また、熱硬化性樹脂を用いる場合においても、従来よりも高い温度で硬化する樹脂を用いることができる。さらに、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂とを混合して用いることもできる。例えば、F. Yamashita, "Applications of Rare-Earth Magnets to the Small motor industry", pp.100-111, Proceedings of the seventeenth international workshop, Rare Earth Magnets and Their Applications, August, 2002, Newark, Delaware, USA, Edited by G.C. Hadjipanayis and M.J.Bonder, Rinton Press(以下、「文献Yamashita」という。)に記載されているように、熱硬化性樹脂(例えばエポキシ樹脂)に熱可塑性樹脂の粉末を分散させた材料を用いることができる。

20

【0194】

成形方法としては、圧縮成形、圧延成形、カレンダー成形、押し出し成形および射出成形を例示することができる。これらの成形法を組み合わせることもできる。例えば上記文献Yamashitaに記載されているように、圧縮成形と圧延成形とを組み合わせてもよい。

【0195】

これらの成形方法のうち、圧縮成形、圧延成形および押し出し成形では、比較的単純な形状の成形体しか成形できないが、成形時にあまり高い流動性が要求されないので、磁石粉末の充填率を高くできる。本発明によるコンパウンドは、Ti含有ナノコンポジット磁粉を含むので、従来よりも更に高い(例えば80%を超える)磁粉充填率を実現することができる。最大で90%程度まで充填することができる。但し、充填率を上げすぎると磁粉同士を十分に結合するための樹脂が不足し、ボンド磁石の機械的な強度の低下や、使用時の磁粉の脱落が生じる恐れがあるので、磁粉充填率は、85%以下が好ましい。また、圧縮成形においては本発明のコンパウンドを用いることによって、成形体の表面に形成される空隙(ポイド)の量を減少でき、必要に応じて表面に形成される被膜への悪影響、例えばピンホールの生成を抑制できるという利点が得られる。

30

【0196】

本発明によると流動性が優れたコンパウンドを提供することができるので、特に、射出成形用コンパウンドとして好適に用いられ、従来急冷磁石粉末を用いたコンパウンドでは成形が困難であった複雑な形状の成形体を得ることが可能となる。また、従来よりも高い充填率(例えば65体積%を超える)で磁石粉末を配合できるので、磁石体の磁気特性を向上することができる。さらに、本発明のコンパウンドが含むTi含有ナノコンポジット磁粉は、耐酸化性に優れるので、比較的軟化点の高い熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマを用いて、比較的高い温度で射出成形を行っても磁気特性が低下しない。なお、用途に応じて樹脂塗装やめっき等によってボンド磁石の表面に被膜を形成することが望ましい。

40

【0197】

また、射出成形に限られず、圧延成形や、圧縮成形と圧延成形とを組み合わせた多段成形を用いてシート状ボンド磁石を成形する場合にも、本発明によるコンパウンドは優れた流動性を有するので、上述の利点を得ることができる。

【0198】

[ボンド磁石の応用例]

50

本発明によるボンド磁石用コンパウンドは、上述したように、従来の急冷磁石粉末（例えばM Q I社製の製品名M Q P - B）を用いたコンパウンドに比べ、優れた充填性（成形性）を有するとともに、耐熱性に優れており、且つ、従来の急冷磁石粉末を用いたボンド磁石と同等以上の磁気特性を有するボンド磁石を形成することができるので、種々の用途に好適に用いられる。

【0199】

図11を参照しながら、ステッピングモータに応用した例を説明する。

【0200】

図11は、永久磁石回転子型を備えるステッピングモータ100の構成を模式的に示す分解斜視図である。ステッピングモータ100は、ロータ101と、ロータ101の周辺に設けられたステータ部102とを有している。ロータ101は、外径8mmの外周面を10極に均等に着磁したボンド磁石を備えている。ステータ部102は、外ヨーク102aおよび102bと、これらと互いに背中合わせに接合された2個の内ヨーク103と、これらの間に収容された励磁コイル104aおよび104bとを備えている。このステッピングモータ100は、1パルス電流に対応する励磁コイル104aおよび104bの起磁力により1ステップ角だけロータ101が変位する動作を行う、いわゆるPM型パルスモータである。

10

【0201】

ロータ101が備えるボンド磁石は、上述した本発明による充填性（成形性）に優れたコンパウンドを用いて形成されており、従来の急冷磁石粉末を用いたボンド磁石と同等以上の磁気特性を有するとともに、機械的特性に優れ、欠けなどが発生する恐れがなく、信頼性に優れている。また、耐熱性にも優れる。

20

【0202】

このような本発明によるコンパウンドを用いて形成されたボンド磁石を備えるステッピングモータは、小型・高性能で且つ信頼性に優れており、プリンターやディスクドライブ装置などのOA機器やカメラやビデオなどのAV機器などに好適に用いられる。

【0203】

ロータ101は、種々の方法で製造することができる。例えば、熱硬化性樹脂を用いたコンパウンドを圧縮成形することによって形成しても良いし、熱可塑性樹脂を用いたコンパウンドを射出成形または押出し成形することによって形成してもよい。以下、図12を参照しながら、ロータ101の製造方法の一例を説明する。

30

【0204】

例えば、熱硬化性樹脂を結合剤とするコンパウンドを用いる場合、図12(a)~(c)を参照しながら説明するような成形方法を採用することによって、図12(d)に示すボンド磁石一体成形型のロータ200を作製することができる。

【0205】

図12(d)に示したロータ200は、ロータ軸205と、そのまわりに設けられたヨーク208と、ボンド磁石210とを備えている。ボンド磁石210は、ヨーク208の表面212に接着されている。

【0206】

ロータ200は、図12(a)から(c)に示した工程で製造される。

40

【0207】

まず、図12(a)に示したように、まず、粉末状のコンパウンド201を収容したフィードボックス203を金型204の上面で摺動させながらコンパウンド201をキャビティ202内に充填する。金型204には、ロータ軸205がその中央に圧入されたヨーク208がセットされており、ロータ軸205を覆うように補助部材207が設けられている。金型204とこれらとの間にキャビティ202が形成されている。

【0208】

次に、例えば、図12(b)に示すように、上パンチ209を介して、コンパウンド201を圧縮成形することによって、ヨーク208とコンパウンド201の成形体とを物理的

50

に結合させる。

【0209】

次に、図12(c)に示すように、ロータ成形体を金型204から取り出す。補助部材は207は、ロータ軸205およびヨーク208から簡単に取り外され、ロータ軸205、ヨーク208、ボンド磁石210は一体化されている。但し、この状態では、ボンド磁石210はコンパウンドの粉末成形体であり、コンパウンドに含まれている熱硬化性樹脂は未硬化である。

【0210】

次に、ボンド磁石210を硬化するため、およびヨーク208とボンド磁石210との界面212における接合を強化するために、コンパウンドを所定の温度で硬化させる。硬化温度および硬化時間は用いる樹脂に応じて適宜設定される。

10

【0211】

本発明によるコンパウンドは、耐熱性に優れる磁粉を含んでいるので、従来よりも高い硬化温度で好適に硬化されるコンパウンドであり得る。従って、従来よりも、耐熱性、機械特性および接着強度に優れたボンド磁石210を形成することができる。さらに、本発明によるコンパウンドは、磁粉自体が耐食性に優れているため、熱硬化処理を大気中に行っても磁石特性の劣化は極めて小さい。従って、熱硬化処理を不活性雰囲気で行う必要がないので工程費用を削減できる。

【0212】

上述した成形方法によると、リング状のボンド磁石210を成形しながら、同時に、ヨーク208およびロータ軸205とボンド磁石210とを一体に成形できるので、ロータ200を高い生産性で製造することができる。

20

【0213】

なお、金型204から成形体を取り出してから硬化する例を説明したが、金型204に加熱機構を設けて、金型204内で硬化してもよく、加圧した状態で硬化してもよい。さらに、圧縮成形に限られず、射出成形によってボンド磁石一体成形型ロータを形成することもできる。

【0214】

また、本発明によるコンパウンドは、従来の急冷磁石粉末を用いたコンパウンドに比べて高い充填性（成形性および/または流動性）を有するので、小さな間隙（例えば、約2mm幅）に確実に充填することができる。従って、本発明によるコンパウンドは、IPM（Interior Permanent Magnet）型モータに用いられる磁石埋設型ロータ300（図13参照）の製造に好適に用いられる。

30

【0215】

図13に示した磁石埋設型ロータ300は、鉄心（例えば直径80mm、厚さ50mm）301と、鉄心301の中心に形成された回転軸スロット302と、鉄心301の周辺部に形成された複数のアーク状磁石スロット304とを備えている。ここでは、8個のアーク状磁石スロット304が設けられており、それぞれのスロット304は、第1スロット（例えば幅3.5mm）304aと第2スロット（例えば幅1.8mm）304bとを有する2層構造となっている。これらのスロット304aおよび304b内に本発明によるコンパウンドを充填し、ボンド磁石を形成する。ロータ300の複数の磁石スロット304に対向するようにS極とN極とが交互に配置されたステータ（不図示）と組み合わせることによってIPM型モータが得られる。

40

【0216】

ボンド磁石の成形は、種々の方法で実行することができる。例えば、熱硬化性樹脂を含むコンパウンドを用いる場合、スロット内圧縮成形法（例えば特開昭63-98108号公報参照）を採用することができる。また、熱可塑性樹脂を含むコンパウンドを用いる場合には、押出成形法や射出成形法を採用することができる。何れの成形方法を採用する場合においても、本発明によるコンパウンドは充填性に優れるので、スロット304aおよび304b内に確実に充填でき、且つ、機械特性や耐熱性が優れるとともに、従来と同等以

50

上の磁気特性を有するボンド磁石を形成することができる。従って、従来よりも高性能で高信頼性の小型IPM型モータを作製することが可能になる。

【0217】

本発明によるコンパウンドは、図14(a)に示す角度センサ(ロータリーエンコーダ)400が有するボンド磁石の形成に好適に用いられる。

【0218】

図14(a)に示したロータリーエンコーダ411は、回転軸413と、回転軸413に連結された回転ドラム416と、回転ドラム416の外周面に接合された複数のボンド磁石415とを有するロータ414と、ロータ414の外周面に離間して配置された検出器417とを備えている。検出器417は、ロータ414からの磁束の変化を検出できるものであれば、特に限定されず、例えば、ホール素子、磁気抵抗素子、磁気インピーダンス効果素子を用いることができる。また、回転軸413はモータ412に連結されている。検出器417は、図示しない計測部に接続されている。

10

【0219】

本発明によるコンパウンドを用いて形成されたボンド磁石415は、例えば、図14(b)に示したような円柱状のものであり、回転ドラム416の外周面に沿ってN極とS極とが交互に配置されている。ボンド磁石415と回転ドラム416との接合は、例えば接着剤等によって行われている。回転ドラム416は、例えば、金属材料を用いて形成され、磁性材料でなくてもよい。

【0220】

このロータリーエンコーダ400は、以下のように動作する。モータ412の回転軸413が回転すると、その回転に応じてロータ414が回転する。このとき、ロータ414の外周面に配置されたボンド磁石415が検出器417に形成する磁束の向きが、ロータ414の回転に従って変化する。検出器417はこの磁束の向きの変化に相当する出力信号(電圧の変化量または電流の変化量等)を生成し、計測部(不図示)に出力する。このようにして、モータ412の回転量(角度)が計測される。

20

【0221】

本発明によるコンパウンドは充填性(成形性、流動性)に優れ、従来と同等以上の磁気特性を有し、且つ、従来よりも機械特性や耐熱性に優れるボンド磁石を形成することができるので、小型で高性能で信頼性の高い角度センサを作製することが可能になる。なお、ロータリーエンコーダ用の磁石としては、図14のように磁石を配置するかわりに、回転ドラム416の外側に多極着磁したリング磁石を組み込んでよいことは言うまでもない。

30

【0222】

さらに、本発明によるコンパウンドは、図15(a)および(b)を参照しながら説明する磁気ロール用のボンド磁石の形成に好適に用いられる。

【0223】

図15(a)は、電子写真用のプロセスカートリッジ501の構造を模式的に示す断面図である。カートリッジ501は、矢印A方向に回転駆動される感光ドラム510と、感光ドラム510を帯電するための帯電ローラ502と、現像装置511と、クリーニング装置512とを一体に有している。

40

【0224】

現像装置511は、トナー513を収容する現像容器509を備え、現像容器509の開口部には感光ドラム510に対向するように現像スリーブ506が回転可能に配設されている。また、現像装置511は弾性ブレード514を備えており、弾性ブレード514は現像スリーブ506に当接し、現像スリーブ506により担持搬送されるトナー513の層厚を規制する。

【0225】

図15(b)は、プロセスカートリッジ501が有する現像装置511の構成を模式的に示す断面図である。

【0226】

50

現像スリーブ506は非磁性材料で形成されており、軸受を介して現像容器509に回転可能に支持されている。現像スリーブ(例えば直径10mm)506内には磁気ロール(例えば直径8.5mm)507が配設されている。磁気ロール507の軸部507aには切欠き507a-1が形成されており、切欠き507a-1が現像容器509に係合することによって磁気ロール507が固定されている。磁気ロール507は、感光ドラム510と対向する位置に現像極S1を有し、その他の位置にはS2極、N1極およびN2極を有している。

【0227】

磁石508は、現像スリーブ506を包囲するように配置されており、現像スリーブ506との間隙gに磁気カーテンを形成し、この磁気カーテンによって間隙内にトナーを保持することによって、トナー漏れが防止される。

10

【0228】

磁気ロール507は本発明によるコンパウンドを用いて形成されているので、従来の磁石と同等以上の磁気特性を有し、且つ、機械特性や耐熱性にも優れる。従って、磁気ロール507や現像スリーブ506を従来よりも更に小型化することが可能であるとともに、性能を向上することができる。本発明によるコンパウンドを用いて形成された磁気ロールは、複写機やレーザービームプリンタ内の現像装置や現像カートリッジにも適用できる。

【0229】

以下、本発明の実施例を示す。

【0230】

20

(実施例1~3、比較例1)

<磁石粉末の作製>

Nd: 8.9原子%、B: 12.6原子%、Ti: 3.0原子%、C: 1.4原子%、Nb: 1.0原子%、残部Feの合金組成になるように配合した原料5kgを坩堝内に投入した後、50kPaに保持したAr雰囲気中にて高周波誘導加熱により合金溶湯を得た。

【0231】

ストリップキャスト法を用いて得られた合金溶湯から急冷合金を作製した。具体的には、坩堝を傾転することによって、合金溶湯をシュートを介して、ロール表面周速度14m/秒にて回転する純銅製の冷却ロール(直径250mm)上に直接供給し、合金溶湯を急冷した。なお、ロールに溶湯を供給する際には、シュート上で溶湯を2条に分流し、その際の溶湯の供給速度は坩堝の傾転角を調整することにより、1条あたり1.3kg/分に調整した。

30

【0232】

得られた急冷合金について、鋳片100個の厚さをマイクロメータで測定した結果、急冷合金の平均厚さは85μmでその標準偏差は13μmであった。得られた急冷合金を850μm以下に粉碎した後、長さ約500mmの均熱帯を有するフープベルト炉を用い、Ar流気下、ベルト送り速度100mm/分にて780に保持した炉内へ粉末を20g/分の供給速度で投入することによって熱処理を施し、磁粉を得た。

【0233】

得られた磁粉の結晶構造を粉末X線回折法を用いて解析した結果、本磁粉が $Ne_2Fe_{14}B$ 相と $Fe_{23}B_6$ 相および $\gamma-Fe$ 相から構成されるTi含有ナノコンポジット磁粉であることを確認した。

40

【0234】

次いで、得られた磁粉を図7(a)および(b)を参照しながら上述したように、ピンディスクミルを用いて粉碎し、表7のような粒度分布を持つ磁粉を得た。なお、粒度分布は、粉末50gをJISZ8801の標準ふるいを用いて分級し、それぞれの粒度の粉末質量から求めた。

【0235】

【表7】

粒度 (μm)	質量%
38以下	10.40
38超~53	22.74
53超~75	27.47
75超~106	30.17
106超~125	8.39
125超~150	0.55
150超	0.28

10

【0236】

得られた磁粉粒子100個について、そのアスペクト比を走査型電子顕微鏡によって求めた結果、全てアスペクト比が0.3以上1.0以下の粒子であった。

【0237】

<コンパウンドの作製>

上記Ti含有ナノコンポジット磁粉(真密度 7.5 g/cm^3)と、分級によって表7と同様の粒度分布とした市販のMQP-O粉(真密度 7.5 g/cm^3)を表8に示す体積割合で混合したものをボンド磁石用磁粉とした。このボンド磁石用磁粉とナイロン66(真密度 1.1 g/cm^3)とを例えば二軸混練機を用いて混練し、実施例1~3および比較例1の希土類系ボンド磁石用コンパウンドを得た。得られたコンパウンドの真密度(5.0 g/cm^3)から求めたコンパウンド中の磁粉の体積比率(磁粉充填率)は61%であった。

20

【0238】

【表8】

	Ti系ナノコンポジット磁粉	MQP-O
実施例1	100%	-
実施例2	70%	30%
実施例3	2%	98%
比較例1	-	100%

30

【0239】

評価

実施例および比較例のコンパウンドについて、以下の評価を行った。

【0240】

(流動性の評価)

実施例1~3および比較例1のコンパウンドについて、メルトインデクサを用いて、メルトフローレート(MFR)を評価した。評価条件は、ノズルの直径を 2.095 mm 、押し出し荷重を 5 kgf/cm^2 として、熔融温度を 240 、 260 、 280 に設定した。なお、MFR値が高いほどコンパウンドの流動性が優れていることを示す。結果を表9に示す。

40

【0241】

(耐酸化性の評価)

実施例1~3および比較例1のコンパウンドそれぞれ約 5 g を大気中 400 で10分間放置した際の酸化による質量増加(酸化増量)を測定した。なお、酸化増量は、(放置後

50

の質量 - 放置前の質量) / (放置前の質量) を百分率で示すことにする。酸化増量が小さいものほどコンパウンドの耐酸化性が優れていることを示す。結果を表 9 にあわせて示す。

【 0 2 4 2 】

【表 9】

	MFR値 (g/10分)			酸化増量(%)
	240°C	260°C	280°C	
実施例1	136	220	366	0.152
実施例2	150	255	350	0.180
実施例3	114	190	320	0.254
比較例1	67	115	190	0.261

10

【 0 2 4 3 】

(射出成形体の特性評価)

実施例 1 および比較例 1 のコンパウンドを、表 10 に示す射出温度で、断面 2 mm × 10 mm、高さ (深さ) 60 mm のキャビティに射出成形し、扁平長尺形状を有するボンド磁石を得た。なお、このキャビティ形状は、上述した I P M モータのロータのロット形状を模擬したものである。

20

【 0 2 4 4 】

得られたボンド磁石をキャビティの深さ方向に 3 等分に切断し、2 mm × 10 mm × 20 mm の磁石片を得た。これら 3 つの磁石片を射出成形のゲートに近い方から A、B および C とそれぞれ呼ぶことにする。これらの磁石片を短辺 (2 mm の辺) に平行に 3.2 MA / m 以上のパルス磁界を印加することによって着磁した後、それぞれの磁気特性を B H トレーサを用いて測定した。得られた結果を表 11 に示す。

【 0 2 4 5 】

【表 10】

	射出温度 (°C)	磁石片	B _r (T)	H _{cJ} (kA/m)	(BH) _{max} (kJ/m ³)
実施例1	260	A	0.500	994.2	49.4
		B	0.496	994.0	48.4
		C	0.497	997.5	48.9
	350	A	0.495	989.7	47.0
		B	0.493	990.3	47.1
		C	0.496	990.4	47.5
比較例1	260	A	0.481	987.2	47.2
		B	0.472	992.6	42.8
		C	0.465	989.9	40.3
	350	A	0.433	993.1	40.7
		B	0.425	984.2	37.8
		C	0.414	988.8	35.1

30

40

【 0 2 4 6 】

表 9 の結果から、Ti 含有ナノコンポジット磁粉を 2 質量 % 含む実施例 3 のコンパウンド

50

は、従来のMQP-O粉のみを含む比較例1のコンパウンドよりも流動性が改善されている。また、Ti含有ナノコンポジット磁粉の分率を70%とすることによって、酸化増量が0.2質量%以下まで低下し、耐酸化性が改善されている。さらに、240および260のMFR値に注目すると、実施例2のコンパウンドの値が最も高く、比較的低温において特に優れた流動性を得るためには、Ti含有ナノコンポジット磁粉の分率を70質量%以下とすることが好ましいことがわかる。

【0247】

表10の結果から分かるように、Ti含有ナノコンポジット磁粉を含む実施例1のコンパウンドは流動性および耐酸化性に優れているので、ゲートからの位置によらず安定した磁気特性を示している。すなわち、狭いキャピティへの射出成形を安定に行うことができる。とともに、350で成形した場合でも、得られたボンド磁石の酸化による磁気特性の低下は認められなかった。このような耐酸化性の向上は、本発明に用いるTi含有ナノコンポジット磁粉そのものの耐酸化性に加えて、磁粉を構成する個々の粒子が樹脂により十分に被覆されたことによるものであると考えられる。

【0248】

一方、比較例1のコンパウンドは、表9に示したように、流動性が低く、また、酸化増量も0.26質量%以上と多く耐酸化性に劣る。また、表10の結果から分かるように、ゲートから遠いものほど磁気特性が低く、キャピティに十分にコンパウンドが充填されていない。また、射出成形の温度を350として磁石片の磁気特性は260で成形したのよりも明らかに劣っており、磁粉の酸化によって磁気特性が低下していることが分かる。

【0249】

(実施例4、比較例2および3)

<コンパウンドの作製>

上述の実施例1~3で用いたTi系ナノコンポジット磁粉(真密度 7.5 g/cm^3 、粒度分布は表7参照)のみを用いて実施例4のコンパウンドを作製し、市販のMQP-B粉(MQI社製、真密度 7.6 g/cm^3)および市販のMQP-O粉(MQI社製、真密度 7.5 g/cm^3)を用いて、それぞれ比較例2および3のコンパウンドを作製した。

【0250】

具体的には、それぞれの磁粉と、得られるコンパウンドに対して2質量%のエポキシ樹脂(真密度 1.2 g/cm^3 、メチルエチルケトンで希釈)を混合した後、Ar雰囲気中で、メチルエチルケトンを蒸発させながら混練し、実施例4および比較例2、3の希土類系ボンド磁石用コンパウンドを得た。それぞれのコンパウンドの真密度(6.9 g/cm^3)より求めたコンパウンド中の希土類合金粉末の体積比率は、実施例4および比較例3のコンパウンドで90%、比較例2のコンパウンドで89%であった。

【0251】

<ボンド磁石の作製>

実施例4、および比較例2、3のコンパウンドを用いて、径10mm×高さ7mmの圧縮成形ボンド磁石を、得られる磁石の密度がいずれも 5.9 g/cm^3 となるように成形圧力を調整して作製した後、Arガス雰囲気中、150で1時間加熱処理を行うことにより作製した。

【0252】

<評価>

実施例4および比較例2、3のコンパウンドを用いて作製したボンド磁石の耐食性を評価した。具体的には、 3.2 MA/m 以上のパルス磁界を用いて着磁したボンド磁石(各実施例、比較例で $n=3$)を80、相対湿度90%の高温高湿下に放置し、酸化による質量増加率($\{(\text{放置後の質量} - \text{放置前の質量}) \div (\text{放置前の重量}) \} \times 100$)および磁束(open)の変化率($\{(\text{放置後の磁束} - \text{放置前の磁束}) \div (\text{放置前の磁束}) \} \times 100$)を求めた。得られた結果(いずれのデータも $n=3$ の平均)を放置時間に対してプロットしたグラフを図16(a)および(b)に示す。

【0253】

本実験の結果、実施例 4 に示すように、本発明のコンパウンドを用いたボンド磁石は、M Q P - B や M Q P - O に代表される従来の急冷合金磁石粉末を用いた比較例 2 および 3 のコンパウンドを用いたボンド磁石に比べて、高温高湿下放置による酸化が進行しにくく、かつ磁気特性が低下しにくいことが分かった。

【 0 2 5 4 】

(実施例 5、比較例 4)

< 磁石粉末の作製 >

N d : 8 . 5 原子%、B : 1 1 . 0 原子%、T i : 2 . 5 原子%、C : 1 . 0 原子%、C o : 2 . 0 原子%、残部 F e の合金組成になるように配合した原料 5 k g を坩堝内に投入した後、5 0 k P a に保持した A r 雰囲気中にて高周波誘導加熱により合金溶湯を得た。

10

【 0 2 5 5 】

ストリップキャスト法を用いて得られた合金溶湯から急冷合金を作製した。具体的には、坩堝を傾転することによって、合金溶湯をシュートを通じて、ロール表面速度 1 5 m / 秒にて回転する純銅製の冷却ロール (直径 2 5 0 m m) 上に直接供給し、合金溶湯を急冷した。なお、ロールに溶湯を供給する際には、シュート上で溶湯を 2 条に分流し、その際の溶湯の供給速度は坩堝の傾転角を調整することにより、1 条あたり 1 . 3 k g / 分に調整した。

【 0 2 5 6 】

得られた急冷合金について、鋳片 1 0 0 個の厚さをマイクロメータで測定した結果、急冷合金の平均厚さは 8 5 μ m でその標準偏差は 1 1 μ m であった。得られた急冷合金を 8 5 0 μ m 以下に粉碎した後、長さ 5 0 0 m m の均熱帯を有するフープベルト炉を用い、A r 流気下、ベルト送り速度 1 0 0 m m / 分にて 7 2 0 $^{\circ}$ C に保持した炉内へ粉末を 2 0 g / 分の供給速度で投入することによって熱処理を施し、磁粉を得た。

20

【 0 2 5 7 】

得られた磁粉の結晶構造を粉末 X 線回折法を用いて解析した結果、本磁粉が N d₂F e₁₄B 相と F e₂₃B₆ 相および δ - F e 相から構成される T i 含有ナノコンポジット磁粉であることを確認した。

【 0 2 5 8 】

次いで、得られた磁粉を図 7 を参照しながら上述したようにピンディスクミルを用いて粉碎し、表 1 1 のような粒度分布を持つ磁粉を得た。なお、粒度分布は、粉末 5 0 g を J I S Z 8 8 0 1 の標準ふるいを用いて分級し、それぞれの粒度の粉末質量から求めた。

30

【 0 2 5 9 】

【表 1 1】

粒度 (μ m)	質量%
38以下	9.48
38超~53	10.90
53超~75	20.51
75超~106	41.14
106超~125	15.10
125超~150	2.84
150超	0.03

40

【 0 2 6 0 】

得られた磁粉粒子 1 0 0 個について、そのアスペクト比を走査型電子顕微鏡によって求めた結果、全てアスペクト比が 0 . 3 以上 1 . 0 以下の粒子であった。また振動試料型磁力計

50

(VSM)を用いて測定した粉末の $(BH)_{max}$ は、 102 kJ/m^3 であった。

【0261】

<コンパウンドの作製>

上記Ti含有ナノコンポジット磁粉(真密度 7.5 g/cm^3)94質量%、カップリング剤として、チタネート系カップリング剤(味の素ファインテクノ製KR-TTS)0.75質量%、潤滑剤としてステアリン酸アミド0.5質量%、熱可塑性樹脂としてナイロン12樹脂粉末(真密度 1.1 g/cm^3)4.75質量%を用いて実施例5のコンパウンドを作製した。具体的には、Ti含有ナノコンポジット磁粉を加熱攪拌しながらカップリング剤を噴霧することによりカップリング処理を行った後、潤滑剤および熱可塑性樹脂と混合し、連続押し出し混練機を用いて押し出し温度 170°C にてコンパウンドを作製した。

10

【0262】

上記Ti含有ナノコンポジット磁粉の替わりに分級によって表11と同様の粒度分布とした市販のMQP13-9粉(真密度 7.5 g/cm^3 、 $(BH)_{max}$ は、 104 kJ/m^3 (上記Ti含有ナノコンポジット磁粉と同等))を用いて、実施例5と同様の方法にて作製したコンパウンドを比較例4とした。

【0263】

実施例5および比較例4のコンパウンドを用いて射出温度 250°C にて射出成形を行い、直径 15 mm 、高さ 5 mm のボンド磁石を作製した。

【0264】

得られたボンド磁石について、 3.2 MA/m 以上のパルス磁界を印加することによって着磁した後、BHトレサを用いて磁気特性を測定した結果、実施例5のコンパウンドで得られた磁石の $(BH)_{max}$ は 50.5 kJ/m^3 と言う優れた磁気特性を示した。一方比較例4のコンパウンドで得られた磁石の $(BH)_{max}$ は 48.8 kJ/m^3 であった。

20

【0265】

以上の結果から、磁石粉末の磁気特性が変わらない実施例5と比較例4のコンパウンドは、同等の磁気特性を有する粉末を使用しているにも関わらず、最終的に得られたボンド磁石の特性に差が見られた。また、 100 kJ/m^3 と比較的低い $(BH)_{max}$ を有する磁粉を用いても、カップリング剤や潤滑剤をコンパウンドに含有させることにより、 50 kJ/m^3 を超える優れた磁気特性を有する射出成形ボンド磁石を容易に作製できることがわ

30

【0266】

実施例5のコンパウンドが、同等の粉末磁気特性を有する磁粉を用いて作製した比較例4のコンパウンドより優れた磁気特性のボンド磁石が得られたのは、実施例5に用いたTi含有ナノコンポジット磁粉が、比較例4に用いた磁粉より混練や射出成形時に生じる磁粉の酸化が本質的に生じにくい組成および組織を有していること、また、比較例4に用いたMQ粉では、混練時に磁粉がさらに粉碎されて新生面が発生することにより、より酸化が進行してしまうのに対し、実施例5に用いたTi含有ナノコンポジット磁粉では混練時の流動性に優れるため、粉碎が生じにくく、かつ磁粉を構成する個々の粒子が樹脂によってより完全に被覆されているため、結果として酸化がより抑制されていることによるものと考えられる。

40

【0267】

【発明の効果】

本発明によると、ボンド磁石を成形する際の加熱による磁気特性の劣化を抑制するとともに、流動性などの成形性を改善し、優れた磁気特性と耐食性を有する希土類系ボンド磁石を得ることができる希土類系ボンド磁石用コンパウンドが提供される。

【0268】

本発明によるコンパウンドは流動性に優れるので、射出成形用のコンパウンドとして特に好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

50

【図1】Tiが添加されていないNd-Fe-Bナノコンポジット磁石の最大磁気エネルギー積(BH)_{max}と硼素濃度との関係を示すグラフである。グラフ中、白いバーは10~14原子%のNdを含有する試料のデータを示し、黒いバーは8~10原子%のNdを含有する試料のデータを示している。

【図2】Tiが添加されたNd-Fe-Bナノコンポジット磁石の最大磁気エネルギー積(BH)_{max}と硼素濃度との関係を示すグラフである。グラフ中、白いバーは10~14原子%のNdを含有する試料のデータを示し、黒いバーは8~10原子%のNdを含有する試料のデータを示している。

【図3】本発明による磁石におけるR₂Fe₁₄B型化合物相と(Fe、Ti)-B相を示す模式図である。

10

【図4】Tiを添加した場合、および、Tiに代えてNbなどを添加した場合における急凝固合金の結晶化過程における微細組織の変化を模式的に示す図である。

【図5】(a)は、本発明による鉄基希土類合金磁石のための急冷合金を製造する方法に用いる装置の全体構成例を示す断面図であり、(b)は急凝固が行われる部分の拡大図である。

【図6】(a)は、本発明に関して粉碎前の合金および粉碎後の粉末粒子を模式的に示す斜視図であり、(b)は、従来技術に関して粉碎前の合金および粉碎後の粉末粒子を模式的に示す斜視図である。

【図7】(a)は本発明の実施形態で用いられるピンミル装置の構成を示す図であり、(b)は、(a)に示したピンミル装置のピン配列を示す図である。

20

【図8】(a)は、本発明の実施形態で用いられるガスアトマイズ装置の構成を示す図であり、(b)は、この装置に用いられるガスノズルを示す斜視図である。

【図9】本発明によるTi含有ナノコンポジット磁粉および従来の急冷磁石粉末の加熱質量増加率を示すグラフである。

【図10】粒度分布の異なるTi含有ナノコンポジット磁粉を用いて形成されたボンド磁石成形体の密度を示すグラフである。

【図11】本発明による実施形態の永久磁石回転子型を備えるステッピングモータ100の構成を模式的に示す分解斜視図である。

【図12】(a)~(d)は、本発明による実施形態のボンド磁石一体成形型のロータ200およびその成形工程を示す図である。

30

【図13】本発明による実施形態の磁石埋設型ロータ300の構造を示す模式図である。

【図14】(a)および(b)は、本発明による実施形態のロータリーエンコーダ411の構造を模式的に示す図である。

【図15】(a)および(b)は、本発明による実施形態の磁気ロール507を備える電子写真用のプロセスカートリッジ501の構造を模式的に示す断面図である。

【図16】本発明の実施例4、比較例2および3のコンパウンドを用いたボンド磁石の相対湿度90%の高温高湿下に放置した際の耐食性を評価した結果を示すグラフであり、(a)は質量増加率を放置時間に対してプロットしたグラフであり、(b)磁束(open)の変化率を放置時間に対してプロットしたグラフである。

【符号の説明】

40

1 b、2 b、8 b、および9 b 雰囲気ガス供給口

1 a、2 a、8 a、および9 a ガス排気口

1 溶解室

2 急冷室

3 溶解炉

4 貯湯容器

5 出湯ノズル

6 ロート

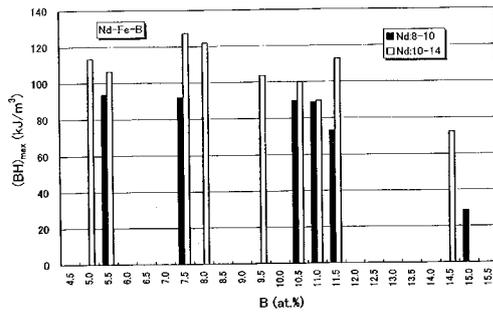
7 回転冷却ロール

2 1 溶湯

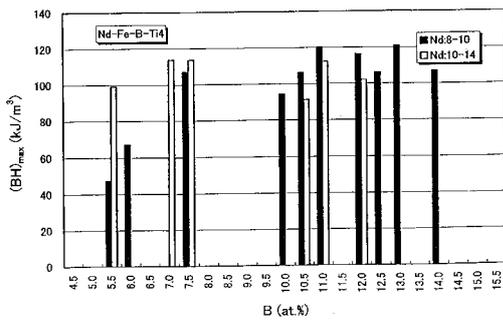
50

2 2 合金

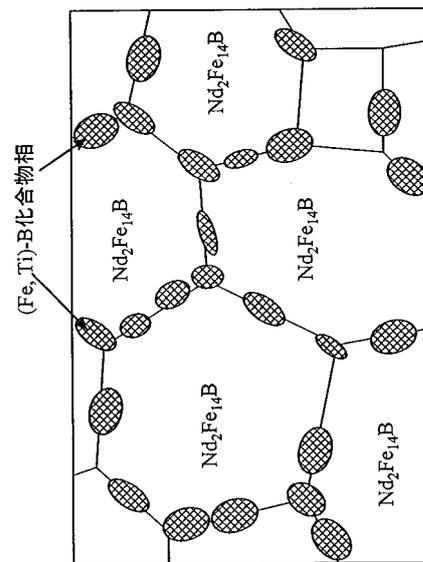
【 図 1 】



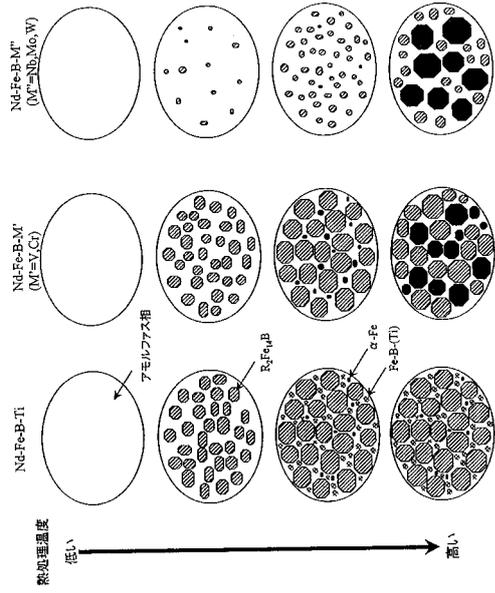
【 図 2 】



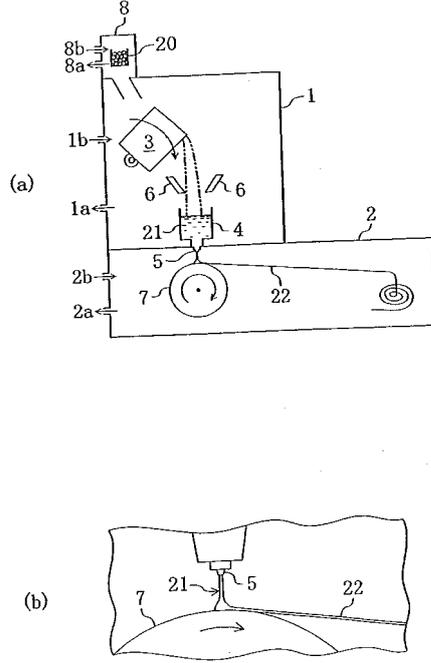
【 図 3 】



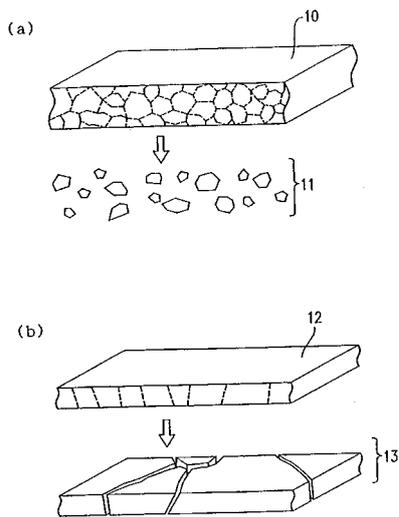
【 図 4 】



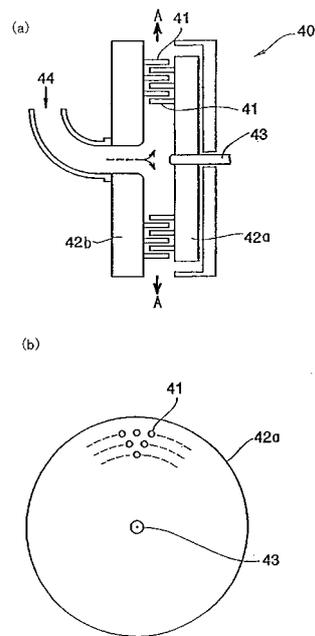
【 図 5 】



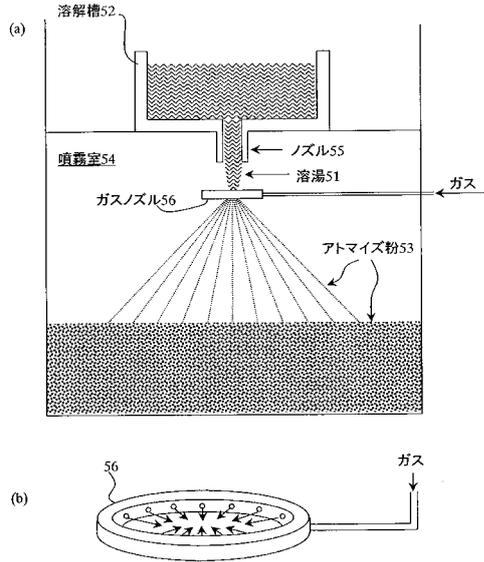
【 図 6 】



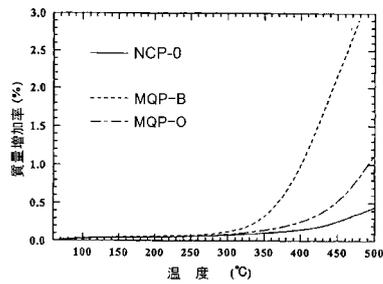
【 図 7 】



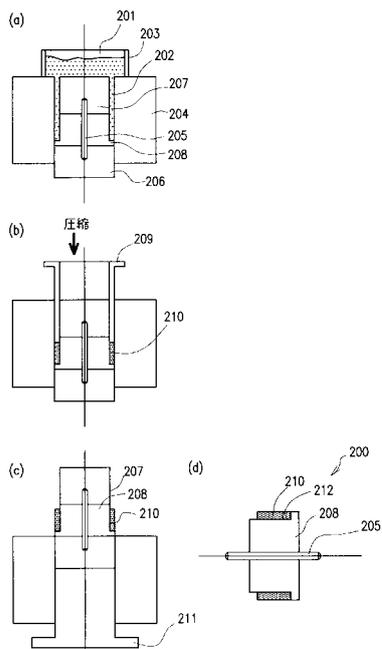
【図8】



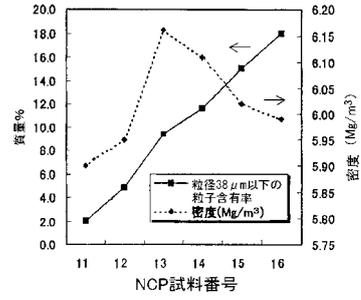
【図9】



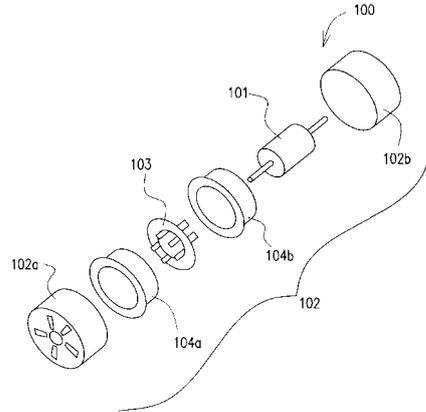
【図12】



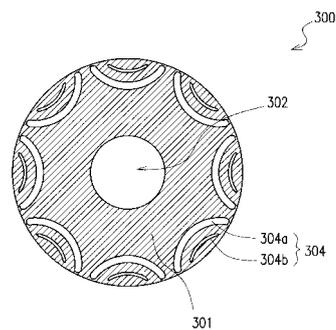
【図10】



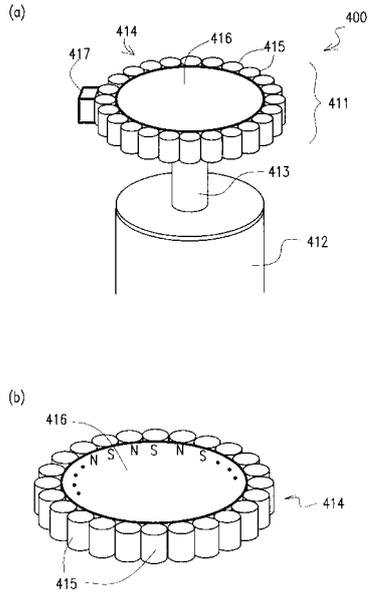
【図11】



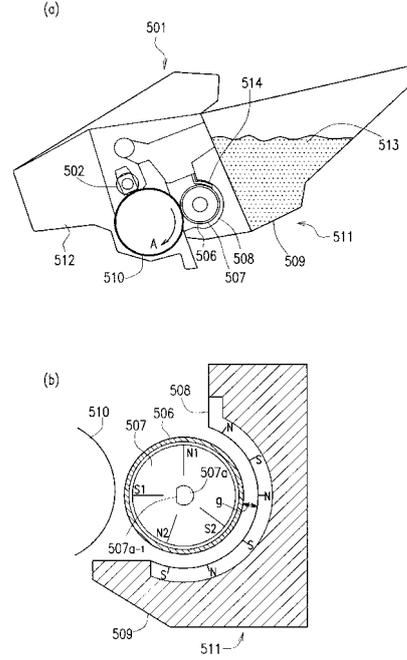
【図13】



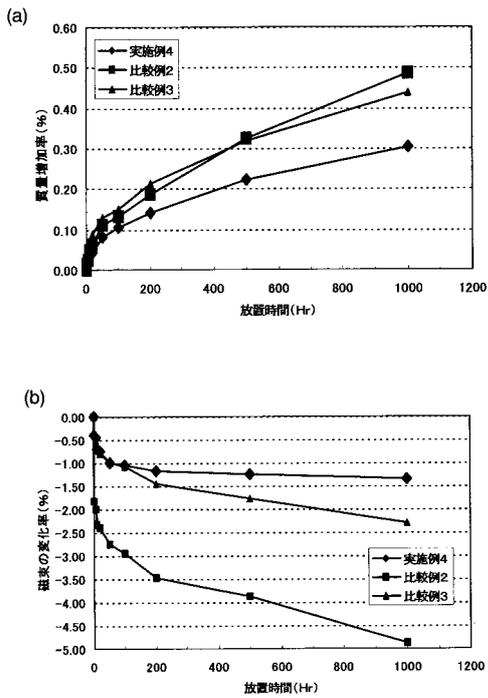
【図14】



【図15】



【図16】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 F 1/053 (2006.01) H 0 1 F 1/04 H

(72)発明者 三次 敏夫
大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊金属株式会社 山崎製作所内

審査官 山田 正文

(56)参考文献 国際公開第99/021196(WO,A1)
特開2001-319821(JP,A)
特開平06-295805(JP,A)
特開平02-202002(JP,A)
特開平03-261104(JP,A)
特許第3763774(JP,B2)
特開平06-267716(JP,A)
特開平02-298003(JP,A)
特開2000-348919(JP,A)
特開平11-071646(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

H01F 1/08
B22F 1/00
B22F 3/00
B22F 9/04
C22C 38/00
H01F 1/053