

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4600285号  
(P4600285)

(45) 発行日 平成22年12月15日(2010.12.15)

(24) 登録日 平成22年10月8日(2010.10.8)

(51) Int.Cl.		F I		
HO 1 F 1/053	(2006.01)	HO 1 F 1/04	Z N M H	
HO 1 F 1/08	(2006.01)	HO 1 F 1/08	A	
C 2 2 C 38/00	(2006.01)	C 2 2 C 38/00	3 O 3 D	
B 2 2 D 11/06	(2006.01)	B 2 2 D 11/06	3 6 O A	

請求項の数 18 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2005-516107 (P2005-516107)	(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
(86) (22) 出願日	平成16年12月6日(2004.12.6)	(74) 代理人	100101683 弁理士 奥田 誠司
(86) 国際出願番号	PCT/JP2004/018159	(72) 発明者	重本 恭孝 大阪府茨木市中村町12-17
(87) 国際公開番号	W02005/057594	(72) 発明者	広沢 哲 滋賀県大津市緑町26-7
(87) 国際公開日	平成17年6月23日(2005.6.23)	(72) 発明者	三次 敏夫 大阪府三島郡島本町広瀬1-822-1-201
審査請求日	平成19年11月27日(2007.11.27)	審査官	山田 正文
(31) 優先権主張番号	特願2003-411533 (P2003-411533)		
(32) 優先日	平成15年12月10日(2003.12.10)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノコンポジット磁石、ナノコンポジット磁石用急冷合金、およびこれらの製造方法ならびに判別方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成式が  $R_x Q_y M_z (Fe_{1-m} T_m)_{ba1}$  (Rは1種以上の希土類元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、Mは、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、AuおよびPbからなる群から選択された少なくとも1種の金属元素であってTiを必ず含む金属元素、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、) で表現され、組成比率x、y、z、およびmが、それぞれ、

- 6 x < 10 原子%、
- 10 y < 17 原子%、
- 0.5 z < 6 原子%、および
- 0 m < 0.5

を満足し、磁氣的に結合した硬磁性相および軟磁性相を含有するナノコンポジット磁石であって、

前記硬磁性相は  $R_2 Fe_{14} B$  型化合物から構成され、

前記軟磁性相は  $-Fe$  相およびキュリー点が 610 以上 700 以下の結晶相を主として含有するナノコンポジット磁石。

【請求項2】

6 x < 8 原子%であり、

前記軟磁性相が含有する前記結晶相のキュリー点は、610 以上 650 以下である

、請求項 1 に記載のナノコンポジット磁石。

【請求項 3】

Ti の組成比率は全体の 0.25 原子% 以上 6 原子% 以下の範囲にある請求項 1 または 2 に記載のナノコンポジット磁石。

【請求項 4】

前記軟磁性相が含有する前記結晶相の含有量は  $Fe_3B$  型化合物相の含有量よりも多い請求項 1 または 2 に記載のナノコンポジット磁石。

【請求項 5】

前記  $R_2Fe_{14}B$  型化合物相の平均粒径は 10 nm 以上 70 nm 以下であり、

前記  $R_2Fe_{14}B$  型化合物相の粒界には、平均粒径は 1 nm 以上 10 nm 以下の軟磁性相が位置している請求項 1 または 2 に記載のナノコンポジット磁石。

10

【請求項 6】

組成式が  $R_xQ_yM_z(Fe_{1-m}T_m)_{ba1}$  (R は 1 種以上の希土類元素、Q は B および C からなる群から選択された 1 種以上の元素、M は、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au および Pb からなる群から選択された少なくとも 1 種の金属元素であって Ti を必ず含む金属元素、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、) で表現されており、組成比率 x、y、z、および m が、それぞれ、

$$6 < x < 10 \text{ 原子\%、}$$

$$10 < y < 17 \text{ 原子\%、}$$

$$0.5 < z < 6 \text{ 原子\%、および}$$

$$0 < m < 0.5$$

20

を満足し、

$R_2Fe_{14}B$  型化合物、 $\gamma$ -Fe 相、およびキュリー点が 610 K 以上 700 K 以下の結晶相を含有するナノコンポジット磁石用急冷合金。

【請求項 7】

6 < x < 8 原子% であり、

前記軟磁性相が含有する前記結晶相のキュリー点は、610 K 以上 650 K 以下である、請求項 6 に記載のナノコンポジット磁石用急冷合金。

【請求項 8】

30

組成式が  $R_xQ_yM_z(Fe_{1-m}T_m)_{ba1}$  (R は 1 種以上の希土類元素、Q は B および C からなる群から選択された 1 種以上の元素、M は、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au および Pb からなる群から選択された少なくとも 1 種の金属元素であって Ti を必ず含む金属元素、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、) で表現されており、組成比率 x、y、z、および m が、それぞれ、

$$6 < x < 8 \text{ 原子\%、}$$

$$10 < y < 17 \text{ 原子\%、}$$

$$0.5 < z < 6 \text{ 原子\%、および}$$

$$0 < m < 0.5$$

40

を満足する合金の溶湯を用意する工程と、

回転する冷却ロールの表面に対して前記溶湯を接触させ、それによって急冷合金を作製する急冷工程と、

を含み、

前記急冷工程において、合金の表面温度が 1300 K から 900 K に低下するときの冷却速度を  $4.0 \times 10^5 \text{ K/s}$  以上に調節し、合金の表面温度が 900 K から 700 K に低下するときの冷却速度を  $2.2 \times 10^5 \text{ K/s}$  以上  $2.8 \times 10^5 \text{ K/s}$  以下に調節する、ナノコンポジット磁石用急冷合金の製造方法。

【請求項 9】

組成式が  $R_xQ_yM_z(Fe_{1-m}T_m)_{ba1}$  (R は 1 種以上の希土類元素、Q は B および C から

50

らなる群から選択された1種以上の元素、Mは、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、AuおよびPbからなる群から選択された少なくとも1種の金属元素であってTiを必ず含む金属元素、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、)で表現されており、組成比率x、y、z、およびmが、それぞれ、

$$\begin{aligned} 8 < x < 10 \text{ 原子\%、} \\ 10 < y < 17 \text{ 原子\%、} \\ 0.5 < z < 6 \text{ 原子\%、および} \\ 0 < m < 0.5 \end{aligned}$$

を満足する合金の溶湯を用意する工程と、

回転する冷却ロールの表面に対して前記溶湯を接触させ、それによって急冷合金を作製する急冷工程と、

を含み、

前記急冷工程において、合金の表面温度が1300 から900 に低下するときの冷却速度を  $4.0 \times 10^5 \text{ K/s}$  以上に調節し、合金の表面温度が900 から700 に低下するときの冷却速度を  $2.2 \times 10^5 \text{ K/s}$  以上  $4.5 \times 10^5 \text{ K/s}$  以下に調節する、ナノコンポジット磁石用急冷合金の製造方法。

【請求項10】

前記急冷工程は、前記急冷合金に含まれる結晶質相が全体の50体積%を超えるよう行なわれる、請求項8に記載のナノコンポジット磁石用急冷合金の製造方法。

【請求項11】

請求項8から10のいずれかに記載のナノコンポジット磁石用急冷合金の製造方法によって作製された急冷合金を用意する工程と、

前記急冷合金に対する熱処理を行なうことにより、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物からなる硬磁性相と主として  $-Fe$ 相およびキュリー点が610 以上650 以下の結晶相からなる軟磁性相とが磁氣的に結合したナノコンポジット組織を形成する工程と、を含むナノコンポジット磁石の製造方法。

【請求項12】

組成式が  $R_x Q_y M_z (Fe_{1-m} T_m)_{ba1}$  (Rは1種以上の希土類元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、Mは、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、AuおよびPbからなる群から選択された少なくとも1種の金属元素であってTiを必ず含む金属元素、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、)で表現され、組成比率x、y、z、およびmが、それぞれ、

$$\begin{aligned} 6 < x < 10 \text{ 原子\%、} \\ 10 < y < 17 \text{ 原子\%、} \\ 0.5 < z < 6 \text{ 原子\%、および} \\ 0 < m < 0.5 \end{aligned}$$

を満足する複数のナノコンポジット磁石用急冷合金を用意する工程と、

前記複数のナノコンポジット磁石用急冷合金から選択されたナノコンポジット磁石用急冷合金の中に、610 以上700 以下の範囲内にキュリー点を有する軟磁性相が含まれているか否かの判別を行なう工程と、

を含むナノコンポジット磁石の判別方法。

【請求項13】

6 < x < 8 原子%であり、

前記軟磁性相が含有する前記結晶相のキュリー点は、610 以上650 以下である、請求項12に記載のナノコンポジット磁石の判別方法。

【請求項14】

前記判別は、前記ナノコンポジット磁石用急冷合金に対して熱重量測定を行なう工程を含む請求項13に記載のナノコンポジット磁石の判別方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項15】

組成式が  $R_x Q_y M_z (Fe_{1-m} T_m)_{ba1}$  (Rは1種以上の希土類元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、Mは、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、AuおよびPbからなる群から選択された少なくとも1種の金属元素であってTiを必ず含む金属元素、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、)で表現され、組成比率x、y、z、およびmが、それぞれ、

$$\begin{aligned} 6 < x < 10 \text{ 原子\%、} \\ 10 < y < 17 \text{ 原子\%、} \\ 0.5 < z < 6 \text{ 原子\%、および} \\ 0 < m < 0.5 \end{aligned}$$

10

を満足し、磁氣的に結合した硬磁性相および軟磁性相を含有するナノコンポジット磁石であって、

前記硬磁性相は  $R_2 Fe_{14} B$  型化合物から構成され、

前記軟磁性相は  $-Fe$  相および  $Fe_2 B$  相を主として含有するナノコンポジット磁石

。

## 【請求項16】

$x < 8$  原子%である、請求項15に記載のナノコンポジット磁石。

## 【請求項17】

組成式が  $R_x Q_y M_z (Fe_{1-m} T_m)_{ba1}$  (Rは1種以上の希土類元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、Mは、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、AuおよびPbからなる群から選択された少なくとも1種の金属元素であってTiを必ず含む金属元素、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、)で表現され、組成比率x、y、z、およびmが、それぞれ、

20

$$\begin{aligned} 6 < x < 10 \text{ 原子\%、} \\ 10 < y < 17 \text{ 原子\%、} \\ 0.5 < z < 6 \text{ 原子\%、および} \\ 0 < m < 0.5 \end{aligned}$$

を満足し、

30

$R_2 Fe_{14} B$  型化合物、 $-Fe$  相、および  $Fe_2 B$  相を含有するナノコンポジット磁石用急冷合金。

## 【請求項18】

$x < 8$  原子%である、請求項17に記載のナノコンポジット磁石用急冷合金。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、微小な硬磁性相および軟磁性相を含有し、これらの相が磁氣的に結合したナノコンポジット磁石に関する。

## 【背景技術】

40

## 【0002】

近年、家電用機器、OA機器、および電装品等において、より一層の高性能化と小型軽量化が要求されている。そのため、これらの機器に使用される永久磁石については、磁気回路全体としての性能対重量比を最大にすることが求められており、例えば残留磁束密度  $B_r$  が  $0.5 T$  (テスラ) 以上の永久磁石を用いることが要求されている。しかし、従来の比較的安価なハードフェライト磁石によつては、残留磁束密度  $B_r$  を  $0.5 T$  以上にすることはできない。

## 【0003】

現在、 $0.5 T$  以上の高い残留磁束密度  $B_r$  を有する永久磁石としては、粉末冶金法によつて作製される  $Sm-Co$  系磁石が知られている。 $Sm-Co$  系磁石以外では、粉末冶

50

金法によって作製されるNd - Fe - B系焼結磁石や、液体急冷法によって作製されるNd - Fe - B系急冷磁石が高い残留磁束密度 $B_r$ を發揮することができる。前者のNd - Fe - B系焼結磁石は、例えば特許文献1に開示されており、後者のNd - Fe - B系急冷磁石は例えば特許文献2に開示されている。

【0004】

しかしながら、Sm - Co系磁石は、原料となるSmおよびCoのいずれもが高価であるため、磁石価格が高いという欠点を有している。

【0005】

Nd - Fe - B系磁石の場合は、安価なFeを主成分として(全体の60重量%~70重量%程度)含むため、Sm - Co系磁石に比べて安価ではあるが、その製造工程に要する費用が高いという問題がある。製造工程費用が高い理由のひとつは、含有量が全体の10原子%~15原子%程度を占めるNdの分離精製や還元反応に大規模な設備と多大な工程が必要になることである。また、粉末冶金法による場合は、どうしても製造工程数が多くなる。

【0006】

これに対し、液体急冷法によって製造されるNd - Fe - B系急冷磁石は、合金溶解工程 合金溶湯の急冷工程 熱処理工程といった比較的簡単な工程で得られるため、粉末冶金法によるNd - Fe - B系磁石に比べて工程費用が安いという利点がある。しかし、液体急冷法による場合、バルク状の永久磁石を得るには、急冷合金から作製した磁石粉末を樹脂と混ぜ、ボンド磁石を形成する必要があるため、成形されたボンド磁石に占める磁石粉末の充填率(体積比率)は高々80%程度である。また、液体急冷法によって作製した急冷合金は、磁氣的に等方性である。

【0007】

以上の理由から、液体急冷法を用いて製造したNd - Fe - B系急冷磁石は、粉末冶金法によって製造した異方性のNd - Fe - B系焼結磁石に比べて $B_r$ が低いという問題を有している。

【0008】

Nd - Fe - B系急冷磁石の特性を改善する手法としては、特許文献3に記載されているように、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、およびWからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Ti、V、およびCrからなる群から選択された少なくとも1種の元素とを複合的に添加することが有効である。このような元素の添加によって、保磁力 $H_{c2}$ と耐食性が向上するが、残留磁束密度 $B_r$ を改善する有効な方法は、ボンド磁石の密度を向上すること以外に知られていない。また、Nd - Fe - B系急冷磁石中に6原子%以上の希土類元素が含まれる場合、多くの先行技術によれば、溶湯の急冷速度を高めるため、ノズルを介して冷却ロールに溶湯を噴射するメルトスピニング法が使用されている。

【0009】

Nd - Fe - B系急冷磁石の場合、希土類元素の濃度が比較的低い組成、すなわち、 $Nd_{3.8}Fe_{77.2}B_{19}$ (原子%)の近傍組成を持ち、 $Fe_3B$ 型化合物を主相とする磁石材料が提案されている(非特許文献1)。この永久磁石材料は、液体急冷法によって作製したアモルファス合金に対して結晶化熱処理を施すことにより、軟磁性である $Fe_3B$ 相および硬磁性である $Nd_2Fe_{14}B$ 相が混在する微細結晶集合体から形成された準安定構造を有しており、「ナノコンポジット磁石」と称されている。このようなナノコンポジット磁石については、1T以上の高い残留磁束密度 $B_r$ を有することが報告されているが、その保磁力 $H_{c2}$ は160kA/m~240kA/mと比較的低い。そのため、この永久磁石材料の使用は、磁石の動作点が1以上になる用途に限られている。

【0010】

また、ナノコンポジット磁石の原料合金に種々の金属元素を添加し、磁気特性を向上させる試みがなされているが(特許文献4、特許文献5、特許文献6、特許文献7)、必ずしも充分な「コスト当りの特性値」は得られていない。これは、ナノコンポジット磁石において実用に耐えられる大きさの保磁力が得られていないため、実使用において充分な磁

10

20

30

40

50

気特性を発現できないためである。

【0011】

また、アモルファス生成能に優れたLa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凝固合金を作製した後、結晶化熱処理でNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相および - Fe相の両方を析出・成長させ、いずれの相も数十nm程度の微細なものとする技術が報告されている(非特許文献2)。この論文は、Tiなどの高融点金属元素の微量添加(2at%)が磁石特性を向上させることと、希土類元素であるNdの組成比率を9.5at%よりも11.0at%に増加させることがNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相および - Fe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<sub>2</sub>Fe<sub>23</sub>B<sub>3</sub>やFe<sub>3</sub>B)の生成を抑制し、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相および - Fe相の2相のみからなる磁石を作製するために行なわれている。このナノコンポジット磁石用の急冷合金は、ノズルを用いて合金溶湯を高速で回転する冷却ロールの表面に噴射するメルトスピニング法で作製される。メルトスピニング法による場合、極めて速い冷却速度が得られるため、非晶質の急冷合金を作製するのに適している。

10

【0012】

上記の問題を解決するため、希土類元素濃度が10原子%より少なく、硼素濃度が10原子%を超える組成範囲において、Tiを添加することによって合金溶湯の急冷時に - Feの析出を抑制し、その結果、R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶構造を有する化合物の体積比率を向上させたナノコンポジット磁石が開発され、本出願人により、特許文献8に開示されている。

20

【0013】

また、特許文献9および10は、ナノコンポジット磁石に添加し得る多数の元素(AI、Si、V、Cr、Mn、Ga、Zr、Mb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au、Pb)を記載している。

【特許文献1】特開昭59-46008号公報

【特許文献2】特開昭60-9852号公報

【特許文献3】特開平1-7502号公報

【特許文献4】特開平3-261104号公報

【特許文献5】特許第2727505号明細書

【特許文献6】特許第2727506号明細書

30

【特許文献7】国際公開公報WO003/03403

【特許文献8】特開2002-175908号公報

【特許文献9】特開2002-285301号公報

【特許文献10】特許第3297676号明細書

【非特許文献1】R. Coehoorn等、J. de Phys, C8,1988, 669~670頁

【非特許文献2】W.C.Chan, et.al. "THE EFFECTS OF REFRACTORY METALS ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF - Fe / R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-TYPE NANOCOMPOSITES", IEEE, Trans. Magn. No. 5, INTERMAG. 99, Kyong

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0014】

従来のナノコンポジット磁石の製造技術によれば、Ti添加の効果のため、合金溶湯の急冷工程中に - Feの析出・粗大化が抑制され、その結果として磁石特性が向上する。しかし、合金溶湯の急冷工程における冷却経路が変化すると、最終的に得られるナノコンポジット磁石の特性が変動するため、優れた磁石特性を有するナノコンポジット磁石を量産レベルで安定的に供給することが今なお困難である。

【0015】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、その主たる目的は、安定して優れた磁石特性を発揮するナノコンポジット磁石を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

50

## 【0016】

本発明のナノコンポジット磁石は、組成式が  $R_x Q_y M_z (Fe_{1-m} T_m)_{bal}$  (Rは1種以上の希土類元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、Mは、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、AuおよびPbからなる群から選択された少なくとも1種の金属元素であってTiを必ず含む金属元素、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、)で表現され、組成比率x、y、z、およびmが、それぞれ、 $6 < x < 10$  原子%、 $10 < y < 17$  原子%、 $0.5 < z < 6$  原子%、および $0 < m < 0.5$ を満足し、磁気的に結合した硬磁性相および軟磁性相を含有するナノコンポジット磁石であって、前記硬磁性相は  $R_2 Fe_{14} B$  型化合物から構成され、前記軟磁性相は  $\gamma - Fe$  相およびキュリー点が  $610$  以上  $700$  以下の結晶相を主として含有する。

10

## 【0017】

好ましい実施形態において、 $6 < x < 8$  原子%であり、前記軟磁性相が含有する前記結晶相のキュリー点は、 $610$  以上  $650$  以下である。

## 【0018】

好ましい実施形態において、Tiの組成比率は全体の  $0.25$  原子%以上  $6$  原子%以下の範囲にある。

## 【0019】

好ましい実施形態において、前記軟磁性相が含有する前記結晶相の含有量は  $Fe_3 B$  型化合物相の含有量よりも多い。

20

## 【0020】

好ましい実施形態において、前記  $R_2 Fe_{14} B$  型化合物相の平均粒径は  $10$  nm以上  $70$  nm以下であり、前記  $R_2 Fe_{14} B$  型化合物相の粒界には、平均粒径は  $1$  nm以上  $10$  nm以下の軟磁性相が位置している。

## 【0021】

本発明のナノコンポジット磁石用急冷合金は、組成式が  $R_x Q_y M_z (Fe_{1-m} T_m)_{bal}$  (Rは1種以上の希土類元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、Mは、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、AuおよびPbからなる群から選択された少なくとも1種の金属元素であってTiを必ず含む金属元素、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、)で表現されており、組成比率x、y、z、およびmが、それぞれ、 $6 < x < 10$  原子%、 $10 < y < 17$  原子%、 $0.5 < z < 6$  原子%、および $0 < m < 0.5$ を満足し、 $R_2 Fe_{14} B$  型化合物、 $\gamma - Fe$  相、およびキュリー点が  $610$  以上  $700$  以下の結晶相を含有する。

30

## 【0022】

好ましい実施形態において、 $6 < x < 8$  原子%であり、前記軟磁性相が含有する前記結晶相のキュリー点は、 $610$  以上  $650$  以下である。

## 【0023】

本発明のナノコンポジット磁石用急冷合金の製造方法は、組成式が  $R_x Q_y M_z (Fe_{1-m} T_m)_{bal}$  (Rは1種以上の希土類元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、Mは、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、AuおよびPbからなる群から選択された少なくとも1種の金属元素であってTiを必ず含む金属元素、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、)で表現されており、組成比率x、y、z、およびmが、それぞれ、 $6 < x < 8$  原子%、 $10 < y < 17$  原子%、 $0.5 < z < 6$  原子%、および $0 < m < 0.5$ を満足する合金の溶湯を用意する工程と、回転する冷却ロールの表面に対して前記溶湯を接触させ、それによって急冷合金を作製する急冷工程とを含み、前記急冷工程において、合金の表面温度が  $900$  から  $700$  に低下するときの冷却速度を  $2.2 \times 10^5$  K/s以上  $2.8 \times 10^5$  K/s以下に調節する。

40

## 【0024】

50

本発明のナノコンポジット磁石用急冷合金の製造方法は、組成式が  $R_x Q_y M_z (Fe_{1-m} T_m)_{ba1}$  (Rは1種以上の希土類元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、Mは、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、AuおよびPbからなる群から選択された少なくとも1種の金属元素であってTiを必ず含む金属元素、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、)で表現されており、組成比率x、y、z、およびmが、それぞれ、 $8 < x < 10$ 原子%、 $10 < y < 17$ 原子%、 $0.5 < z < 6$ 原子%、および $0 < m < 0.5$ を満足する合金の溶湯を用意する工程と、回転する冷却ロールの表面に対して前記溶湯を接触させ、それによって急冷合金を作製する急冷工程とを含み、前記急冷工程において、合金の表面温度が900 から700 に低下するときの冷却速度を $2.2 \times 10^5 K/s$ 以上 $4.5 \times 10^5 K/s$ 以下に調節する。

10

## 【0025】

好ましい実施形態において、前記急冷工程において、合金の表面温度が1300 から900 に低下するときの冷却速度を $4.0 \times 10^5 K/s$ 以上に調節する。

## 【0026】

好ましい実施形態において、前記急冷工程は、前記急冷合金に含まれる結晶質相が全体の50体積%を超えるよう行なわれる。

## 【0027】

本発明によるナノコンポジット磁石の製造方法は、上記いずれかのナノコンポジット磁石用急冷合金の製造方法によって作製された急冷合金を用意する工程と、前記急冷合金に対する熱処理を行なうことにより、 $R_2 Fe_{14} B$ 型化合物からなる硬磁性相と主としてFe相およびキュリー点が610 以上650 以下の結晶相からなる軟磁性相とが磁氣的に結合したナノコンポジット組織を形成する工程とを含む。

20

## 【0028】

本発明によるナノコンポジット磁石の判別方法は、組成式が  $R_x Q_y M_z (Fe_{1-m} T_m)_{ba1}$  (Rは1種以上の希土類元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、Mは、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、AuおよびPbからなる群から選択された少なくとも1種の金属元素であってTiを必ず含む金属元素、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、)で表現され、組成比率x、y、z、およびmが、それぞれ、 $6 < x < 10$ 原子%、 $10 < y < 17$ 原子%、 $0.5 < z < 6$ 原子%、および $0 < m < 0.5$ を満足する複数のナノコンポジット磁石用急冷合金を用意する工程と、前記複数のナノコンポジット磁石用急冷合金から選択されたナノコンポジット磁石用急冷合金の中に、610 以上700 以下の範囲内にキュリー点を有する軟磁性相が含まれているか否かの判別を行なう工程とを含む。

30

## 【0029】

好ましい実施形態において、 $6 < x < 8$ 原子%であり、前記軟磁性相が含有する前記結晶相のキュリー点は、610 以上650 以下である。

## 【0030】

好ましい実施形態において、前記判別は、前記ナノコンポジット磁石用急冷合金に対して熱重量測定を行なう工程を含む。

40

## 【0031】

本発明のナノコンポジット磁石は、組成式が  $R_x Q_y M_z (Fe_{1-m} T_m)_{ba1}$  (Rは1種以上の希土類元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、Mは、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、AuおよびPbからなる群から選択された少なくとも1種の金属元素であってTiを必ず含む金属元素、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、)で表現され、組成比率x、y、z、およびmが、それぞれ、 $6 < x < 10$ 原子%、 $10 < y < 17$ 原子%、 $0.5 < z < 6$ 原子%、および $0 < m < 0.5$ を満足し、磁氣的に結合した硬磁性相および軟磁性相を含有するナノコンポジット磁石であって、前記硬

50



磁性相は  $R_2Fe_{14}B$  型化合物から構成され、前記軟磁性相は  $-Fe$  相および  $Fe_2B$  相を主として含有する。

【0032】

好ましい実施形態において、 $6 < x < 8$  原子%である。

【0033】

本発明による他のナノコンポジット磁石用急冷合金は、組成式が  $R_xQ_yM_z(Fe_{1-m}T_m)_{ba1}$  ( $R$  は 1 種以上の希土類元素、 $Q$  は  $B$  および  $C$  からなる群から選択された 1 種以上の元素、 $M$  は、 $Al$ 、 $Si$ 、 $Ti$ 、 $V$ 、 $Cr$ 、 $Mn$ 、 $Cu$ 、 $Zn$ 、 $Ga$ 、 $Zr$ 、 $Nb$ 、 $Mo$ 、 $Ag$ 、 $Hf$ 、 $Ta$ 、 $W$ 、 $Pt$ 、 $Au$  および  $Pb$  からなる群から選択された少なくとも 1 種の金属元素であって  $Ti$  を必ず含む金属元素、 $T$  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、) で表現され、組成比率  $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、および  $m$  が、それぞれ、 $6 < x < 10$  原子%、 $1 < y < 17$  原子%、 $0.5 < z < 6$  原子%、および  $0 < m < 0.5$  を満足し、 $R_2Fe_{14}B$  型化合物、 $-Fe$  相、および  $Fe_2B$  相を含有する。

10

【0034】

好ましい実施形態において、 $6 < x < 8$  原子%である。

【発明の効果】

【0035】

本発明によれば、理論的に予測される磁石特性に近い優れた磁石特性を備えたナノコンポジット磁石を歩留まりよく量産することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

20

【0036】

【図1】磁場中熱重量測定の方法を模式的に示す断面図である。

【図2】(a) は、磁場中熱重量測定の結果の一例を示すグラフであり、(b) は、(a) の曲線の 2 回微分  $Y$  を示すグラフである。

【図3】(a) は、冷却ロールの周速度  $V_s$  を  $3 \sim 20 \text{ m/s}$  の範囲で変化させて作製した急冷合金の熱処理前における磁場中重量変化曲線を示すグラフであり、(b) は熱処理後のナノコンポジット磁石について求めた磁場中重量変化曲線を示すグラフである。

【図4】周速度  $V_s$  が  $7 \text{ m/s}$ 、 $13 \text{ m/s}$ 、および  $15 \text{ m/s}$  の場合に得られた急冷合金の重量変化曲線を示すグラフである。

【図5】図2の重量変化曲線に 2 回微分を施して得られた曲線を示すグラフである。

30

【図6】(a) は、本発明に用いられるメルトスピニング装置の概略構成を示す図であり、(b) は急冷凝固が行われる部分の拡大図である。

【図7】雰囲気圧力が  $1.3 \text{ kPa}$ 、ロール周速度  $V_s$  が  $5 \text{ m/s}$ 、 $7 \text{ m/s}$ 、 $10 \text{ m/s}$ 、 $13 \text{ m/s}$ 、および  $15 \text{ m/s}$  の場合における急冷経路を示すグラフである。

【図8】合金表面温度が急速に低下する領域での急冷経路をより詳しく示すグラフである。

【図9】 $1.3 \text{ kPa}$  の  $Ar$  雰囲気中において周速度  $V_s$   $13 \text{ m/s}$  で合金溶湯を急冷したときの冷却経路を示すグラフである。

【図10】本発明の実施例および比較例の急冷経路を示すグラフである。

【図11】本発明の実施例および比較例の熱重量曲線の 2 階微分曲線を示すグラフである

40

【図12】本発明の実施例および比較例の最大エネルギー積  $(BH)_{mx}$  を示すグラフである。

【図13】本発明の他の実施例の熱重量曲線の 2 階微分曲線を示すグラフである。

【符号の説明】

【0037】

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

50

- 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
- 2 2 合金薄帯

【発明を実施するための最良の形態】

【0038】

Ndに代表される希土類元素Rの組成比率が全体の10at%よりも低く、B(硼素)の組成比率が10at%以上の $R_2Fe_{14}B / Fe_3B$ 系ナノコンポジット磁石では、原料合金にTiを添加しておくことにより、合金溶湯を急冷して作製される急冷合金中のFeの析出・成長を抑制し、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物の体積比率を増大することができる。このようにして急冷工程中に $R_2Fe_{14}B$ 型化合物を優先的に析出・成長させた急冷合金に含まれる非晶質相は、その後に行う熱処理により結晶化され、最終的には、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物の粒界に微小な鉄基硼化物が存在する金属組織構造が実現する。

10

【0039】

上記粒界に存在する微小な鉄基硼化物は、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物と交換相互作用によって磁氣的に結合し、ナノコンポジット磁石の優れた特性を発揮するために重要な役割を担っている。すなわち、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の大きさだけでなく、粒界に位置する鉄基硼化物の磁気特性やサイズによってナノコンポジット磁石の特性が変化する。

20

【0040】

一方、最終的に得られるナノコンポジット磁石の組織構造は、熱処理前における急冷合金の微細組織構造に強く依存し、また微細組織構造は、合金溶湯の急冷条件によって大きく変化する。このため、優れた磁石特性を有するナノコンポジット磁石を安定して量産するには、合金溶湯の急冷条件と急冷合金の微細組織構造との関係を明らかにすることが必要であるが、この関係は未だ解明されていない状態にある。

【0041】

本発明者は、原料合金の組成を特定範囲に限定し、かつ、合金溶湯の急冷条件を最適化することにより、今まで知られていなかった新しいナノコンポジット磁石組織が得られることを見出し、本発明を想到するにいたった。

30

【0042】

以下、本発明によるナノコンポジット磁石の製造方法を説明する。

【0043】

まず、組成式が $R_xQ_yM_z(Fe_{1-m}T_m)_{ba1}$ で表現される合金の溶湯を作製する。ここで、Rは1種以上の希土類元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、Mは、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、AuおよびPbからなる群から選択された少なくとも1種の金属元素であってTiを必ず含む金属元素、TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素であり、組成比率x、y、z、およびmが、それぞれ、 $6 < x < 10$ 原子%、 $1 < y < 17$ 原子%、 $0.5 < z < 6$ 原子%、および $0 < m < 0.5$ を満足する。

40

【0044】

希土類元素Rとして、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問題ない。また、R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x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、保磁力 $H_{cJ}$ が著しく低下してしまう。このため、希土類元素Rの組成比率xの下限を6原子%に

50

設定する。一方、Rの組成比率の上限を10原子%より小さく設定し、かつ、Bおよび/またはCからなるQの組成比率yの範囲を10原子%以上17原子%以下の範囲内に限定する理由は、この範囲内から組成がずれると、後述するキュリー点が610以上700以下の結晶相を析出させることができなくなるからである。

【0045】

Tiとともに添加されえる金属元素Mは、種々の効果をねらって、Al、Si、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、AuおよびPbからなる群から任意に選択される。

【0046】

Tiを必ず含む金属Mの組成比率zが0.5原子%を下まわるとTi添加の効果が得られないため、組成比率zは0.5原子%以上であることが必要である。逆に、この添加金属元素Mが多くなりすぎると、原料合金の溶湯を作製する際に酸化膜が形成され、合金を溶融することが困難になるという不都合、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相(硬磁性相)の磁化が低下するという不都合、および、最終的なナノコンポジット磁石中に粗大な硼化物相が形成され、磁気特性が低下するという不都合が生じるため、組成比率zは6原子%以下であることが好ましい。Tiは、合金全体の0.25原子%以上含まれている必要があり、原子比率で金属Mの50%以上を占めていることが好ましい。

【0047】

Feと置換されるCoおよび/またはNiの原子数比率mが0.5を超えると、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相(硬磁性相)の磁化が低下してしまうため、mの範囲は0 < m < 0.5に設定する。

【0048】

本発明では、上記組成を有する合金の溶湯を、液体急冷装置で急冷・凝固し、急冷合金を作製する。この急冷工程は、メルトスピニング装置やストリップキャスト装置などの公知の液体急冷装置を用いて行なうことができる。メルトスピニング法による急冷の場合は、ノズルを介して合金溶湯を冷却ロールの表面に噴きつけることによって行う。冷却ロールは、減圧雰囲気中において所定の周速度Vsで回転しているため、冷却ロールの表面に噴きつけられた合金溶湯は、冷却ロールの表面から抜熱されながら周速度Vsの方向に移動し、冷却ロール表面から離れる。冷却ロールの表面から離れた合金溶湯は、雰囲気中で二次冷却を受け、リボン状に延びた状態で回収される。なお、ストリップキャスト法による急冷の場合は、合金溶湯は管状の流路を介してから冷却ロールの表面に接触することが好ましい。

【0049】

上記の急冷工程では、冷却ロールに接触させる直前における合金溶湯の表面は例えば1250~1650程度である。このような高温状態の合金溶湯が冷却ロールの表面に接触してから、次にその表面から離れるまでの僅かな時間(例えば0.5~1.5ミリ秒程度)の間に合金溶湯は急速に冷却され、合金中に微細な結晶相やその前駆体が出現し始める。本発明では、この急冷工程において、合金の表面温度が900から700に低下するときの冷却速度を $2.2 \times 10^5 K/s$ 以上 $4.5 \times 10^5 K/s$ 以下に調節する。特に、Rの組成比率xが $8 < x < 10$ 原子%の関係を満たす範囲にあるときは、冷却速度を $2.2 \times 10^5 K/s$ 以上 $2.8 \times 10^5 K/s$ 以下に調節する。このように急冷工程における冷却速度を狭い範囲に限定することにより、急冷合金の組織構造を最適化することができる。

【0050】

好ましい実施形態では、上記の急冷工程において、合金の表面温度が1300から900に低下するときの冷却速度を $4.0 \times 10^5 K/s$ 以上に調節する。これにより、急冷合金の組織構造を更に安定して優れたものとすることが可能になる。

【0051】

上記条件で急冷を行なうことにより、急冷合金中には、急冷過程で $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相(硬磁性相)が形成されるとともに、最終的には-Fe相やキュリー点が610

10

20

30

40

50

以上700 以下（合金組成によって650 以下）の結晶相（以下、「相」と称する場合がある）となる今まで知られていなかった新しいナノコンポジット磁石組織が形成される。この相は、本発明者らによって $Fe_2B$ 型化合物相（安定相）と推定される。

【0052】

従来の方法により、本発明の組成を含む広い範囲から選択された組成を有する合金溶湯を急冷した場合、最終的に得られるナノコンポジット磁石には、鉄基硼化物として、 $Nd_2Fe_{23}B_3$ 相、 $Fe_{23}B_6$ 相、および/または $Fe_3B$ 相が存在していると考えられていた。このようなナノコンポジット磁石について、 $Fe_2B$ 相が含まれているという報告はない。

【0053】

本発明者の検討によると、上記のように従来から存在が指摘されている鉄基硼化物相（準安定相）ではなく、上記の相が主として形成されるような条件で急冷合金を作製したとき、特に優れたナノコンポジット磁石が得られることがわかった。このことは、急冷条件を変化させて得られた多種の急冷合金の構成相を磁場中熱重量測定法によって仔細に調べ、急冷条件（冷却履歴または冷却経路）と急冷合金組織との関係を求めることによって明らかになった。

【0054】

次に、磁場中熱重量測定法によって調べた本発明の急冷合金の構造を説明する。まず、図1および図2を参照しながら、磁場中熱重量測定を説明する。

【0055】

図1は、磁場中熱重量測定の方法を模式的に示す断面図である。磁場中熱重量測定では、磁石によって形成された磁場中に試料（サンプル）を配置し、試料の重量を測定する。試料中に強磁性体が存在すると、磁場によって磁化されるため、下向きの磁力を受けることになる。このため、試料の重量を測定すると、現実の試料重量よりも大きな重量値が測定される。試料を加熱しながら試料の重量測定を行なうと、温度上昇に伴って試料の構成相が強磁性体から常磁性体に相転移するときの温度（キュリー点）を検知することができる。このため、温度変化に対する試料の重量変化率を求めると、試料中に含まれる構成相のキュリー点を測定でき、このキュリー点の値から逆に構成相を同定することが可能になる。

【0056】

図2(a)は、磁場中熱重量測定の結果の一例を示すグラフである。縦軸が測定された重量、横軸が温度を示している。図2(b)は、図2(a)の曲線の2回微分 $Y$ を示している。キュリー点は、温度 $X$ の増加に伴って $Y$ が負から正へ変化する過程において $Y = 0$ となる点に相当する。ただし、測定誤差を取り除くため、曲線 $Y$ において、 $Y = 0$ となる点の近傍の極小値が $-0.001$  [% /  $^2$ ] 以下になるような変化だけを対象とすることにする。

【0057】

本発明の急冷合金に対して上記の磁場中熱重量測定を行うと、約310、約630、および約740のキュリー点が観測される。約310のキュリー点を示す相は $Nd_2Fe_{14}B$ 相であり、約740のキュリー点を示す相は $Fe$ である。そして約630（610~650）のキュリー点を示す相（相）は、前述のように $Fe_2B$ であると考えられる。なお、 $Fe_2B$ 単体のキュリー点は約740であるが、本発明による場合は、 $Fe$ の一部が $Ti$ で置換されるため、100程度低いキュリー点が観測されるものと考えられる。

【0058】

図3(a)は、冷却ロールの周速度 $V_s$ を3~20 m/sの範囲で変化させて作製した種々の急冷合金について測定した磁場中重量変化曲線を示している。図3(b)は、これらの急冷合金に結晶化熱処理（700 5分）を施すことによって得られたナノコンポジット磁石の磁場中重量変化曲線を示している。図3におけるグラフの縦軸は、測定された重量（Normalized Sample Weight）であり、横軸は試料の温度（Sample Temperature）で

10

20

30

40

50

ある。図3(a)および(b)における各曲線の左端は、本来、同一のレベルにあるが、各曲線が重なり合うと見にくくなるため、各曲線の位置を上下にずらして記載している。このことは、のちに参照する図4、5、11、13でも同様である。

【0059】

図3からわかるように、ロール周速度 $V_s$ が相対的に低い場合、結晶化のための熱処理前後で磁場中重量曲線は殆ど変化していない。このことは、ロール周速度 $V_s$ が低い場合に得られた急冷合金の組織構造が結晶化熱処理によって大きく変化していないことを意味する。すなわち、ロール周速度 $V_s$ が低い場合は急冷工程中に結晶化が進むため、結晶化熱処理を行なう前から急冷合金中に十分な量の結晶相が存在していることがわかる。

【0060】

これに対し、ロール周速度 $V_s$ が相対的に高い場合、熱処理前後で磁場中重量曲線が大きく異なっている。これは、ロール周速度 $V_s$ が高いと、非晶質相の多い急冷合金が得られ、結晶化熱処理によって結晶化することを意味している。

【0061】

図4は、周速度 $V_s$ が $7\text{ m/s}$ 、 $13\text{ m/s}$ 、および $15\text{ m/s}$ の場合に得られた急冷合金の重量変化曲線をより拡大して示している。図4からわかるように、ロール周速度 $V_s$ が $13\text{ m/s}$ から $15\text{ m/s}$ に変化するだけで、磁場中熱重量曲線のプロファイルが大きく変化している。

【0062】

上記の各重量変化曲線に対して2回微分を施すことによって得られた曲線を図5に示す。周速度 $V_s$ が $13\text{ m/s}$ のサンプル(実施例)からは、 $610\sim 650$ の範囲にキュリー点を持つ相(相)の存在を示す結果が得られた。これに対して、周速度 $V_s$ が $15\text{ m/s}$ のサンプル(比較例)からは、相の存在を示す結果は得られず、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の結晶化発熱に基づく変化が観察された。また周速度 $V_s$ が $7\text{ m/s}$ のサンプル(比較例)からは、相および $\text{Fe}_3\text{B}$ の両方の存在を示す結果が得られた。このように急冷工程中の冷却速度が特定範囲内にある場合にのみ、 $\text{Fe}_3\text{B}$ よりも多くの相を形成することができる。

【0063】

上述したように、本発明のナノコンポジット磁石用急冷合金は、急冷合金の段階から、硬磁性相の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相以外に軟磁性相の相を含んでいることに特徴を有している。軟磁性相としては、相以外の $\text{Fe}$ や、他の鉄基硼化物である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 相、 $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ 相、および/または $\text{Fe}_3\text{B}$ 相を含んでいてもよいが、鉄基硼化物としては、相の存在比率が主であることが求められる。

【0064】

上述した磁場中熱重量測定により、急冷合金の構成相のキュリー点を検出することにより、適正な冷却経路を経てきたものか否かの判断が可能となり、最終的に得られるナノコンポジット磁石の特性を予見することができる。このため、ナノコンポジット磁石の量産過程においては、得られた急冷合金の一部をサンプリングし、磁場中熱重量測定を行なえば、適切な冷却経路を経てきた急冷合金のみを次の工程に移すことができる。適切な冷却経路を経てきたものではないと判断された急冷合金は、改めて溶融し、急冷しなおせばよい。

【0065】

適切な冷却経路を経てきたか否かの判断基準は、キュリー点が $610\sim 700$ (合金組成によっては $650$ 以下)の範囲内にある結晶相(相)を急冷合金が含み、かつ、 $\text{Fe}_3\text{B}$ 相をほとんど含まない状態にあるか否かを判断すればよい。

【0066】

[急冷装置]

次に、図6(a)および(b)を参照して、本発明に用いられる急冷装置の一例として、メルトスピニング装置の概略構成を説明する。

【0067】

10

20

30

40

50

図示されているメルトスピニング装置は、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 6 ( a ) は全体構成図であり、図 6 ( b ) は、一部の拡大図である。

【 0 0 6 8 】

図 6 ( 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 2 0 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 2 1 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。急冷室 2 は、出湯ノズル 5 から出た溶湯 2 1 を急冷凝固するための回転冷却ロール 7 を備えている。

10

【 0 0 6 9 】

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 1 b、2 b、および 8 b とガス排気口 1 a、2 a、および 8 a 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 2 a は、急冷室 2 内の絶対圧を 1 3 k P a ~ 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。

【 0 0 7 0 】

溶解炉 3 は傾動可能であり、ロート 6 を介して溶湯 2 1 を貯湯容器 4 内に適宜注ぎ込む。溶湯 2 1 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。

【 0 0 7 1 】

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 2 1 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 . 0 m m である。溶湯 2 1 の粘性が大きい場合、溶湯 2 1 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 2 1 の出湯がスムーズに実行される。

20

【 0 0 7 2 】

冷却ロール 7 は、C u、F e、または C u や F e を含む合金から形成することが好ましい。C u や F e 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 3 0 0 ~ 5 0 0 m m 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とに応じて算出し、調節される。

30

【 実施例 】

【 0 0 7 3 】

以下、本発明の実施例および比較例を説明する。

【 0 0 7 4 】

( 実施例 1 )

本実施例では、図 6 に示す急冷装置によって、 $Nd_{7}Pr_{1}Fe_{ba1}B_{12}Ti_{4}$  の組成を有する合金の溶湯を急冷し、5 0 ~ 1 3 0  $\mu m$  の厚さを有するリボン状の急冷合金を作製した。出湯圧力は 3 0 k P a、出湯温度 ( 溶湯表面温度 ) は 1 4 0 0 に設定した。なお、合金溶湯の温度は赤外線熱画像によって測定した。

40

【 0 0 7 5 】

急冷条件は、急冷チャンバ内の雰囲気 ( アルゴン : A r ) 圧力および冷却ロールの回転周速度  $V_s$  を調節することによって制御した。具体的には、1 . 3 k P a、3 3 k P a、および 6 2 k P a の雰囲気圧力のもとで、冷却ロールの周速度  $V_s$  を 5 ~ 2 0 m / s の範囲で変化させた。

【 0 0 7 6 】

図 7 は、A r 雰囲気圧力が 1 . 3 k P a の場合におけるロール周速度  $V_s$  が 5 m / s、7 m / s、1 0 m / s、1 3 m / s、および 1 5 m / s のときの急冷経路を示すグラフである。グラフの縦軸は、赤外線熱画像によって測定した合金表面温度であり、横軸は出湯

50

から経過時間である。合金溶湯と冷却ロールとが接触している時間は出湯後 0.001 s のオーダーであり、その接触期間内に合金の表面温度は急速に低下して 700 以下になる。

【0077】

図8は、合金表面温度が急速に低下する領域での急冷経路をより詳しく示すグラフである。このグラフと図7のグラフとの相違点は、横軸（時間）のスケールだけである。図7から明らかなように、合金表面 900 から 700 まで低下する間の冷却速度（曲線傾きの絶対値）は、ロール周速度  $V_s$  に依存している。

【0078】

図9は、1.3 kPa の Ar 雰囲気中において周速度  $V_s$  13 m/s で合金溶湯を急冷したときの冷却経路を示している。合金溶湯が冷却ロール上に噴射されると、回転する冷却ロール上にパドルが形成され、そのパドルから合金溶湯はロール上を移動し、ロール表面から剥離する。図9では、急冷工程における各段階が冷却経路に対応付けられている。合金溶湯の温度が 1300 から 900 に低下する期間は、合金溶湯がパドルから引き出される期間にほぼ対応し、900 から 700 に低下する期間は、合金溶湯がロール上で位置する期間にほぼ対応する。

【0079】

図10は、本発明の実施例および比較例の急冷経路を示すグラフである。

【0080】

サンプル1～3は本発明の実施例であり、合金の表面温度が 900 から 700 に低下するときの冷却速度が  $2.2 \times 10^5 \text{ K/s}$  以上  $2.8 \times 10^5 \text{ K/s}$  以下に範囲内にあり、具体的には、以下のとおりであった。

サンプル1：  $2.62 \times 10^5 \text{ K/s}$

サンプル2：  $2.42 \times 10^5 \text{ K/s}$

サンプル3：  $2.44 \times 10^5 \text{ K/s}$

【0081】

また、サンプル1～3の合金の表面温度が 1300 から 900 に低下するときの冷却速度は、以下のとおり、いずれも  $4.0 \times 10^5 \text{ K/s}$  以上であった。

サンプル1：  $11.37 \times 10^5 \text{ K/s}$

サンプル2：  $6.01 \times 10^5 \text{ K/s}$

サンプル3：  $5.86 \times 10^5 \text{ K/s}$

【0082】

これに対して、サンプル4は比較例であり、合金の表面温度が 900 から 700 に低下するときの冷却速度は  $1.5 \times 10^5 \text{ K/s}$  程度であり、合金の表面温度が 1300 から 900 に低下するときの冷却速度は、 $4.5 \times 10^5 \text{ K/s}$  程度である。

【0083】

次に、各種の急冷工程を経て作製された急冷合金について磁場中熱重量測定を行った。その結果、図11に示す結果が得られた。図11のグラフは、Ar 雰囲気圧力が 1.3 kPa で、ロール周速度が 3～20 m/s の範囲で変化した場合に得られる急冷合金について得られた2回微分値曲線である。グラフにおいて、ロール周速度が 10、13 m/s の場合が本発明の実施例であり、ロール周速度が 3、5、7、15、20 m/s の場合が比較例である。図11からわかるように、ロール周速度が低いと、相が生成されるだけではなく、 $\text{Fe}_3\text{B}$  や  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$  も生成される。なお、ロール周速度が 15 m/s および 20 m/s の場合、測定中に試料温度が 600 を超えたときに、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相が生成され、この生成に伴って磁場中熱重量変化が生じている。このため、2回微分曲線にも小さなピークが出現しているが、これはキュリー点に対応するものではない。したがって、ロール周速度が相対的に高すぎる場合は、相の形成は観察されない。

【0084】

次に、急冷合金に対して熱処理を施した後、得られたナノコンポジット磁石の磁石特性を評価した。図12は、その結果を示している。グラフからわかるように、本発明の実施

10

20

30

40

50

例の最大磁気エネルギー積  $(BH)_{max}$  は、比較例に比べて高い値を示している。

【0085】

図12からわかるように、ロール周速度が低いと、最大磁気エネルギー積  $(BH)_{max}$  が低くなる。このことから、相に加えて  $Fe_3B$  や  $Fe_{23}B_6$  が生成されると、磁石特性が劣化することがわかる。

【0086】

(実施例2)

本実施例では、 $Nd_{8.2}Fe_{bal}Co_6B_{11}C_1Ti_5$ の組成を有する合金の溶湯を急冷し、 $50 \sim 130 \mu m$ の厚さを有するリボン状の急冷合金を作製した。急冷条件および得られた磁石特性は以下の表に示すとおりある。表に示していない条件は、実施例1に関する条件と同一である。

10

【0087】

【表1】

ロール周速度 $V_s$ [m/s]	チャンバ圧力 [kPa]	冷却速度 (1400-900°C) [ $10^5 K/s$ ]	冷却速度 (900-700°C) [ $10^5 K/s$ ]	$(BH)_{max}$ [kJ/m <sup>2</sup> ]
10	30	6.00	2.42	120
15	30	15.8	3.12	125
17	30	19.1	3.52	120

20

【0088】

図13は、本実施例について得られた熱重量曲線の2階微分曲線を示すグラフである。

【0089】

本実施例の急冷合金中に形成された相のキュリー点は、650以上700以下の範囲にある。このキュリー点が実施例1における相のキュリー点よりも高い理由は、合金組成の違いに起因するものである。本実施例における相のキュリー点が650以上700以下の範囲にある理由の1つは、Coの添加によるものと考えられる。

【0090】

このように、合金組成によっては相のキュリー点が610以上700以下の範囲で変化するが、このような相が形成される急冷条件により作製された磁石の特性は、いずれも優れたものであった。

30

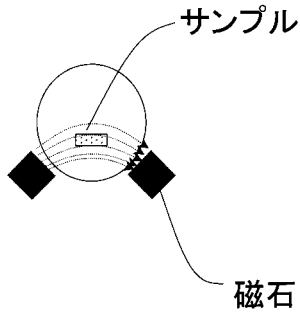
【産業上の利用可能性】

【0091】

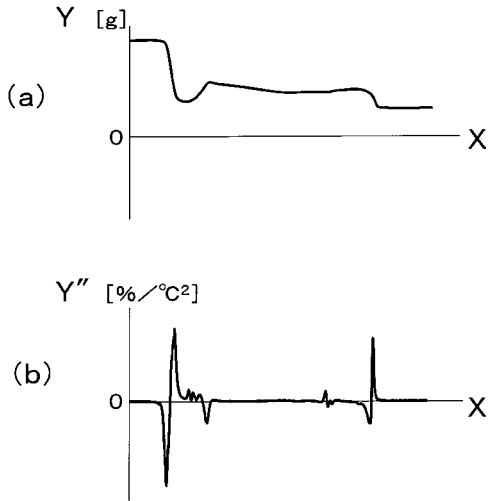
本発明のナノコンポジット磁石およびその製造方法は、ボンド磁石などに好適に用いられる。また、本発明の判別方法は、急冷合金の段階で最終的に得られるナノコンポジット磁石特性を見積もることが可能になるため、工場における製造歩留まりの向上に大きく寄与する。



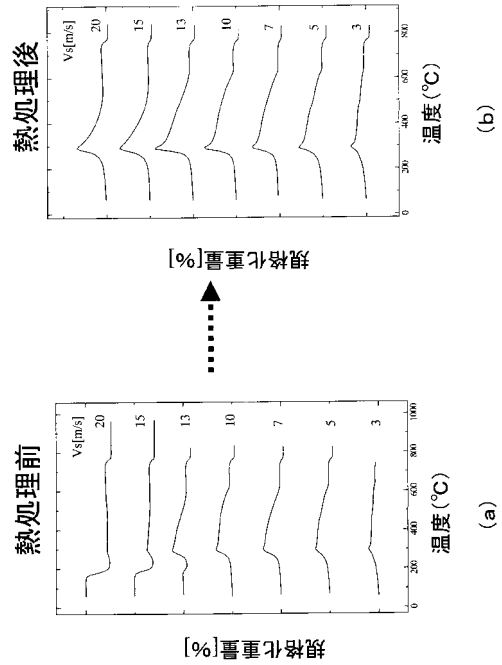
【図1】



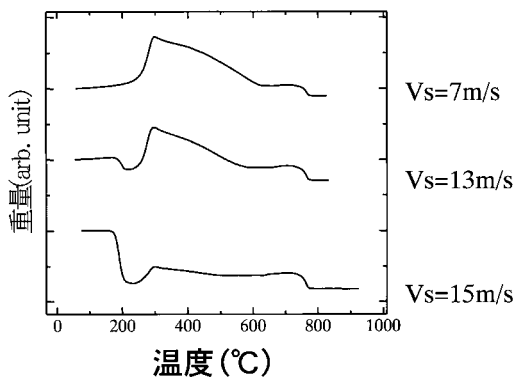
【図2】



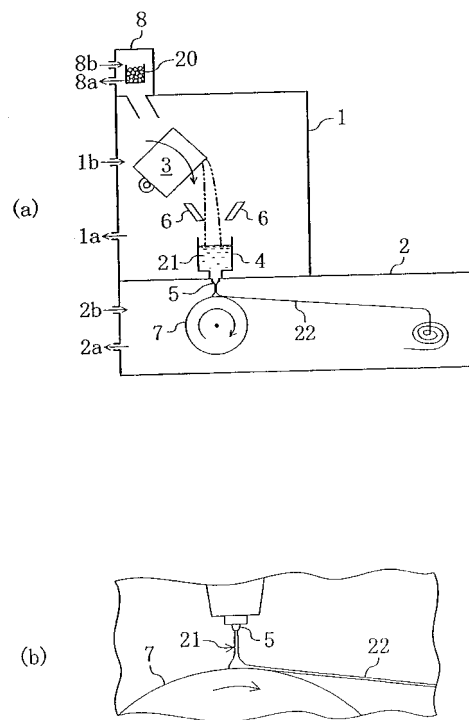
【図3】



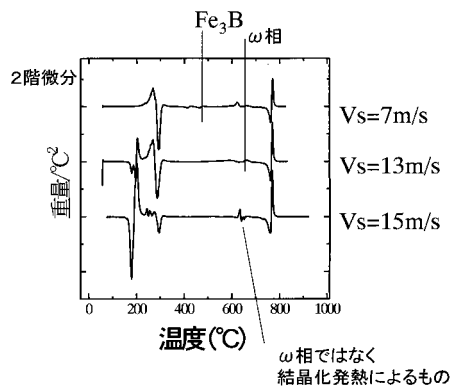
【図4】



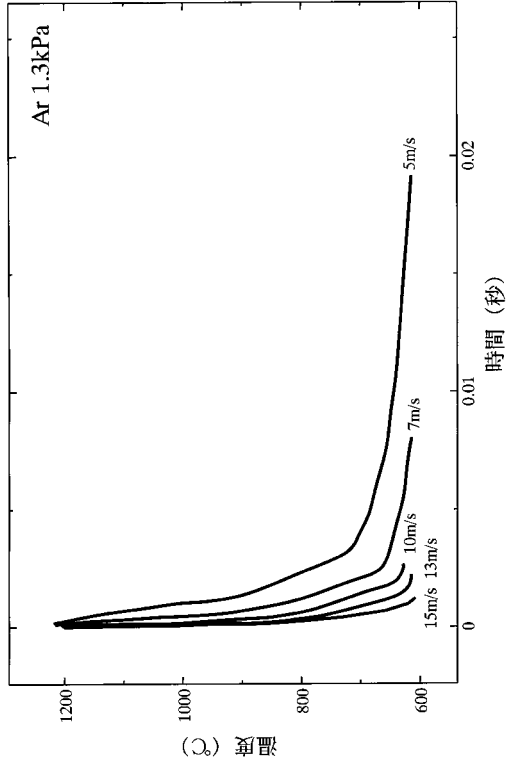
【図6】



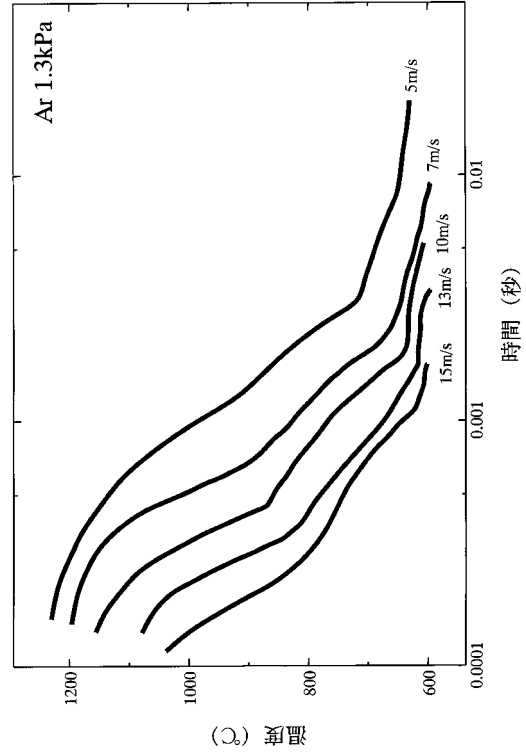
【図5】



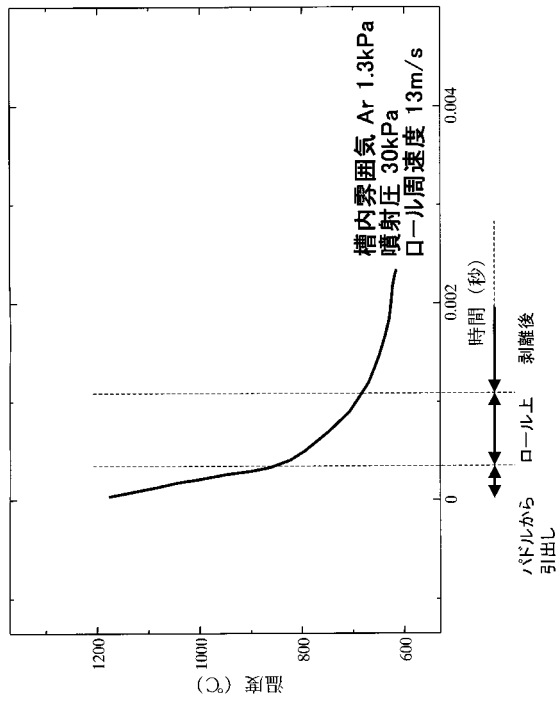
【 図 7 】



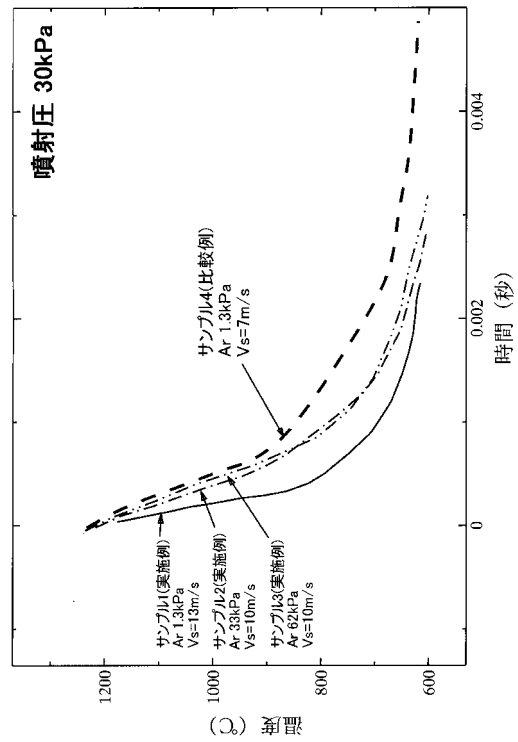
【 図 8 】



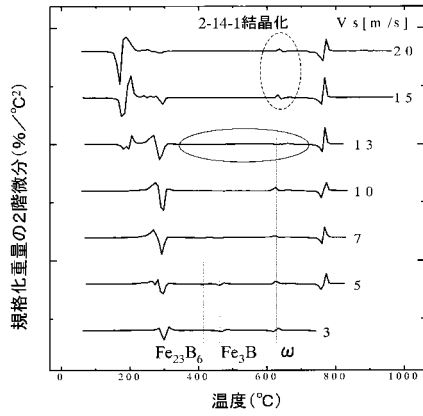
【 図 9 】



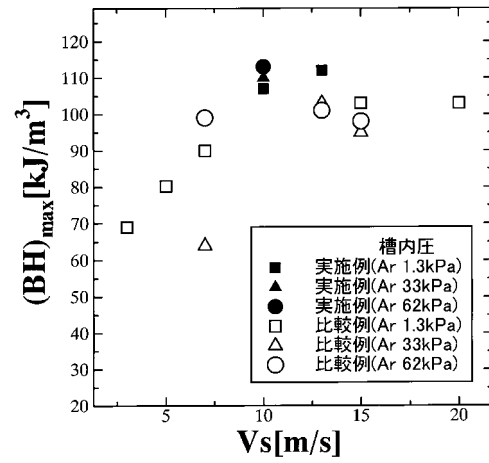
【 図 10 】



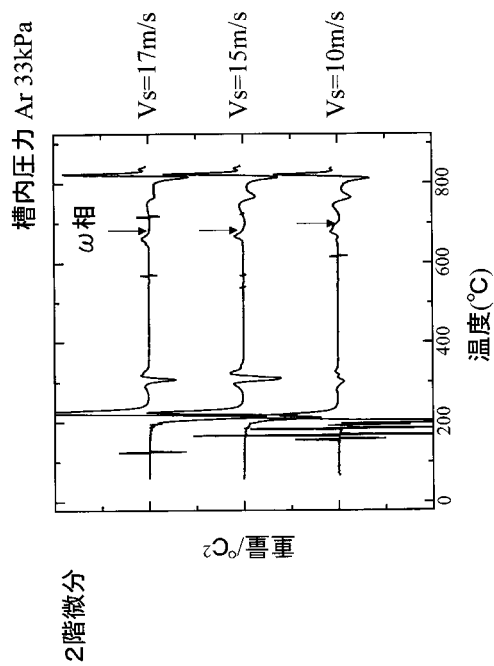
【図11】



【図12】



【図13】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-175908(JP,A)  
特開2000-234137(JP,A)  
特表2002-520843(JP,A)  
特開平11-097222(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01F 1/053  
B22D 11/06  
C22C 38/00  
H01F 1/08  
C21D 6