

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4529198号
(P4529198)

(45) 発行日 平成22年8月25日(2010.8.25)

(24) 登録日 平成22年6月18日(2010.6.18)

(51) Int.Cl.	F I		
HO 1 F 1/053 (2006.01)	HO 1 F 1/04	H	
HO 1 F 1/08 (2006.01)	HO 1 F 1/08	B	
HO 1 F 41/02 (2006.01)	HO 1 F 41/02	G	
CO 4 B 35/64 (2006.01)	CO 4 B 35/64	C	
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00	3 O 3 D	
請求項の数 10 (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-75475
 (22) 出願日 平成11年3月19日(1999.3.19)
 (65) 公開番号 特開2000-269015(P2000-269015A)
 (43) 公開日 平成12年9月29日(2000.9.29)
 審査請求日 平成17年10月18日(2005.10.18)

(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
 (74) 代理人 100101683
 弁理士 奥田 誠司
 (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
 審査官 田中 純一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微量の希土類金属を含む鉄基永久磁石およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

$Fe_{100-x-y}B_xR_y$ (Feは鉄、Bはボロン、RはY、Ce、Pr、Nd、およびSm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)の組成式で表される永久磁石であって、

前記組成式中のxおよびyが、

15原子% x 30原子%、および

0.1原子% y 3原子%の関係を満足し、かつ

構成相として、鉄、鉄とホウ素の合金、および $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する化合物を含み、各構成相の平均結晶粒径が1nm超100nm以下であり、

残留磁束密度 B_r が1.3T以上、固有保磁力 H_{c_j} が20kA/m以上、飽和磁化 J_s に対する残留磁化 J_r の比である角形比(J_r/J_s)が0.8以上であることを特徴とする永久磁石。

【請求項2】

$Fe_{100-x-y}B_xR_y$ (Feは鉄、Bはボロン、RはY、Ce、Pr、Nd、およびSm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、前記組成式中のxおよびyが、15原子% x 30原子%、および0.1原子% y 3原子%の関係を満足する合金の溶湯を形成する工程と、

減圧雰囲気下において、前記合金溶湯をメルトクエンチング法によって急冷し、アモルファス相を含む急冷凝固合金を形成する急冷工程と、

前記急冷凝固合金を加熱することによって、鉄、鉄とホウ素の合金、 $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する化合物を構成相として含む結晶組織を形成し、しかも各構成相の平均結晶粒径を1 nm超 100 nm以下とする熱処理工程と

を包含し、

前記急冷工程は、

回転する冷却ロールに前記合金溶湯を接触させることによって前記急冷凝固合金の温度を前記合金の融点よりも700～1100 低い温度に低下させる工程と、

前記急冷凝固合金が前記冷却ロールから離れた後、前記減圧雰囲気ガス中で前記急冷凝固合金を更に冷却し、前記急冷凝固合金の温度を更に100 以上低下させる工程と、を含む、永久磁石の製造方法。

10

【請求項3】

前記熱処理工程において、加熱温度を400 以上700 以下に設定し、加熱時間を30秒以上30分以下にすることを特徴とする請求項2に記載の永久磁石の製造方法。

【請求項4】

$Fe_{100-x-y}B_xR_y$ (Fe は鉄、 B はボロン、 R は Y 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、および Sm 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、前記組成式中の x および y が、15原子% x 30原子%、および0.1原子% y 3原子%の関係を満足する合金の溶湯を形成する工程と、

減圧雰囲気下において、前記合金溶湯をメルトクエンチング法によって急冷し、鉄、鉄とホウ素の合金、 $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する化合物を構成相として含む結晶組織を形成し、各構成相の平均結晶粒径が1 nm超 100 nm以下の合金を作製する急冷工程とを包含し、

20

前記急冷工程は、

回転する冷却ロールに前記合金溶湯を接触させることによって前記急冷凝固合金の温度を前記合金の融点よりも700～1100 低い温度に低下させる工程と、

前記急冷凝固合金が前記冷却ロールから離れた後、前記減圧雰囲気ガス中で前記急冷凝固合金を更に冷却し、前記急冷凝固合金の温度を更に100 以上低下させる工程と、を含む、永久磁石の製造方法。

【請求項5】

前記減圧雰囲気の絶対圧力は真空または50 kPa以下であることを特徴とする請求項2から4の何れかひとつに記載の永久磁石の製造方法。

30

【請求項6】

前記メルトクエンチング法として、回転ロール法、ガスアトマイズ法、回転ロール法とガスアトマイズ法を組み合わせた液体急冷法の何れかを用いることを特徴とする請求項2から5の何れかひとつに記載の永久磁石の製造方法。

【請求項7】

前記メルトクエンチング法として回転ロール法を用い、回転ロールの表面速度を2 m / 秒以上10 m / 秒以下に設定することを特徴とする請求項4または5に記載の永久磁石の製造方法。

【請求項8】

40

$Fe_{100-x-y}B_xR_y$ (Fe は鉄、 B はボロン、 R は Y 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、および Sm 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、前記組成式中の x および y が、15原子% x 30原子%、および0.1原子% y 3原子%の関係を満足する合金の溶湯を形成する工程と、

減圧雰囲気下において、前記合金溶湯をメルトクエンチング法によって急冷し、アモルファス相を含む急冷凝固合金を形成する急冷工程と

を包含し、

前記急冷工程は、

回転する冷却ロールに前記合金溶湯を接触させることによって前記急冷凝固合金の温度を前記合金の融点よりも700～1100 低い温度に低下させる工程と、

50

前記急冷凝固合金が前記冷却ロールから離れた後、前記減圧雰囲気ガス中で前記急冷凝固合金を更に冷却し、前記急冷凝固合金の温度を更に100以上低下させる工程と、を含む、永久磁石用合金の製造方法。

【請求項9】

前記減圧雰囲気の絶対圧力は真空または50kPa以下であることを特徴とする請求項8に記載の永久磁石用合金の製造方法。

【請求項10】

請求項8または9に記載の製造方法によって製造された永久磁石用合金を加熱することによって、鉄、鉄とホウ素の合金、 $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する化合物を構成相として含む結晶組織を形成し、各構成相の平均結晶粒径が1nm超100nm以下の合金を製作することを特徴とする永久磁石の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種モータ、スピーカ、メータ、フォーカスコンバージェンスリング等に最適な高い残留磁束密度を示す永久磁石とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

高い残留磁束密度が要求される分野では、主に、残留磁束密度 B_r が1T以上で固有保磁力 H_{c_j} が30~1600kA/mの磁気特性を有するアルニコ磁石、残留磁束密度 B_r が0.8T以上で固有保磁力 H_{c_j} が450kA/m以上の磁気特性を有するSm-Co焼結磁石、および残留磁束密度 B_r が1T以上で固有保磁力 H_{c_j} が950kA/mの磁気特性を有するNd₂Fe₁₄B型結晶構造の化合物を主相とするNd-Fe-B焼結磁石が広く用いられている。

20

しかしながら、アルニコ磁石およびSm-Co焼結磁石には、これらの主要原料であるCoの原産国からの供給量や価格が不安定であるという問題がある。また、Sm-Co焼結磁石およびNd-Fe-B焼結磁石には、希土類元素(SmおよびNd)が高価であるという問題もある。

【0003】

このような問題を避けるため、希土類元素の濃度が比較的低い磁性材料の研究開発が進められた。その結果、例えば、Nd_{3.8}Fe_{77.2}B₁₉(原子%)の組成を持ち、Fe₃B型化合物を主相とする磁性材料が提案されている(R.Coehoorn et al., J.de Phys. C8, 1988, pp669-670)。この磁性材料は、原料合金の溶湯を液体急冷法によって急冷凝固させたアモルファス合金を熱処理によって結晶化したものである。熱処理の結果、アモルファス合金は軟磁性を示すFe₃B相と硬磁性を示すNd₂Fe₁₄B相とが混在する微細金属組織を持つにいたる。この磁性材料は準安定な構造を有し、1T程度の残留磁束密度 B_r と160~240kA/mの固有保磁力 H_{c_j} とを発揮する。

30

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記磁性材料は、その飽和磁化が低く、また、均一な微細金属組織を安定して得ることができないという問題を有していた。微細金属組織が不均一になると、粒子間の交換相互作用が弱くなるため、減磁曲線の角形比が小さくなってしまふ。そのため、上記磁性材料は、アルニコ磁石やNd-Fe-B焼結磁石の残留磁束密度を凌ぐ残留磁束密度を発揮することはできなかった。

40

【0005】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、高価な希土類元素の含有量を従来よりも少なくしながら、高い飽和磁束密度を示す永久磁石およびその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

50

本発明による永久磁石は、 $Fe_{100-x-y}B_xR_y$ (Fe は鉄、 B はボロン、 R は Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、および Sm 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)の組成式で表される永久磁石であって、前記組成式中の x および y が、15原子% x 30原子%、および0.1原子% y 3原子%の関係を満足し、かつ構成相として、鉄、鉄とホウ素の合金、 $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する化合物を含み、各構成相の平均結晶粒径が100nm以下であることを特徴とする。

【0007】

前記平均結晶粒径は50nm以下であることが好ましい。

【0008】

好ましい実施形態では、残留磁束密度 B_r が1.3T以上、固有保磁力 H_{c_j} が20kA/m以上、飽和磁化 J_s に対する残留磁化 J_r の比である角形比(J_r/J_s)が0.8以上である。

10

【0009】

本発明による永久磁石の製造方法は、 $Fe_{100-x-y}B_xR_y$ (Fe は鉄、 B はボロン、 R は Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、および Sm 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、前記組成式中の x および y が、15原子% x 30原子%、および0.1原子% y 3原子%の関係を満足する合金の溶湯を形成する工程と、減圧雰囲気下において、前記合金溶湯をメルトクエンチング法によって急冷し、アモルファス相を含む急冷凝固合金を形成する急冷工程と、前記急冷凝固合金を加熱することによって、鉄、鉄とホウ素の合金、 $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する化合物を構成相として含む結晶組織を形成し、しかも各構成相の平均結晶粒径を100nm以下とする熱処理工程とを包含する。

20

【0010】

好ましい実施形態では、前記熱処理工程において、加熱温度を400以上700以下に設定し、加熱時間を30秒以上にする。

【0011】

本発明による他の永久磁石の製造方法は、 $Fe_{100-x-y}B_xR_y$ (Fe は鉄、 B はボロン、 R は Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、および Sm 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、前記組成式中の x および y が、15原子% x 30原子%、および0.1原子% y 3原子%の関係を満足する合金の溶湯を形成する工程と、減圧雰囲気下において、前記合金溶湯をメルトクエンチング法によって急冷し、鉄、鉄とホウ素の合金、 $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する化合物を構成相として含む結晶組織を形成し、各構成相の平均結晶粒径が100nm以下の合金を作製する急冷工程とを包含する。

30

【0012】

前記減圧雰囲気の絶対圧力は50kPa以下であることが好ましい。

【0013】

前記メルトクエンチング法として、回転ロール法、ガスアトマイズ法、回転ロール法とガスアトマイズ法を組み合わせた液体急冷法の何れかを用いることが好ましい。

【0014】

前記メルトクエンチング法として前記回転ロール法を用いる場合、回転ロールの表面速度を2m/秒以上10m/秒以下に調節することが好ましい。

40

【0015】

本発明による永久磁石用合金の製造方法は、 $Fe_{100-x-y}B_xR_y$ (Fe は鉄、 B はボロン、 R は Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、および Sm 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、前記組成式中の x および y が、15原子% x 30原子%、および0.1原子% y 3原子%の関係を満足する合金の溶湯を形成する工程と、減圧雰囲気下において、前記合金溶湯をメルトクエンチング法によって急冷し、アモルファス相を含む急冷凝固合金を形成する急冷工程とを包含する。

【0016】

50

前記減圧雰囲気中の絶対圧力は50kPa以下であることが好ましい。

【0017】

本発明による更に他の永久磁石の製造方法は、上述した本発明による永久磁石用合金を加熱することによって、鉄、鉄とホウ素の合金、 $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する化合物を構成相として含む結晶組織を形成し、各構成相の平均結晶粒径が100nm以下の合金を作製することを特徴とする。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明者は、希土類元素Rを微量に含む鉄基の合金溶湯を減圧雰囲気下で急冷することによって $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する化合物の微結晶を均一に生成できることを見だし、本発明を想到するにいたった。なお、従来は、例えば希土類元素としてNdを用いる場合、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相の微結晶を形成するには3原子%を超える量のNdが不可欠であると考えられていた。

10

【0019】

本発明は、 $Fe_{100-x-y}B_xR_y$ の組成式によって表された鉄基の永久磁石に関する。ここで、Feは鉄、Bはボロン、RはY、La、Ce、Pr、Nd、およびSmからなる群から選択された少なくとも1種の希土類元素である。組成式中のxおよびyは、15原子% $x < 30$ 原子%、 $0 < y < 3$ 原子%の関係を満足する。

【0020】

本発明による永久磁石は、上記組成の合金溶湯をメルトクエンチング(melt-quenching)法によって減圧雰囲気下で急冷し、アモルファス相を含む急冷凝固合金を形成した後、この急冷凝固合金を加熱することによって平均結晶粒径が100nm以下である微結晶(鉄、鉄とホウ素の合金、 $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する化合物)を構成相中に形成して製造することができる。また、このようにする代わりに、上記組成の合金溶湯をメルトクエンチング法によって減圧雰囲気下で冷却し、平均結晶粒径が100nm以下である微結晶を構成相中に含む合金を形成することによっても製造することができる。なお、各構成相の好ましい平均結晶粒径は、50nm以下である。

20

【0021】

メルトクエンチング法によって得られる合金をアモルファス状態のものとするか結晶質状態のものとするかは、冷却速度の調整によって制御できる。ただし、何れの場合も、減圧雰囲気下で原料合金の溶湯を急冷することが重要である。減圧雰囲気下での急冷を行うことによって、希土類金属量が僅かであるにもかかわらず、 $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する化合物の微結晶(平均粒径100nm以下)を均一に形成することが初めて可能になり、その結果、優れた磁気特性を示す永久磁石が作製される。

30

【0022】

これに対して、上記組成の合金溶湯を常圧雰囲気下で冷却した場合、溶湯の冷却速度が不均一になるため、Feの結晶が生成されやすく、 $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する化合物を生成することができなくなる。また、冷却速度の不均一は不均一相の発生を招くため、結晶化のための熱処理を行うと、結晶粒が粗大化してしまうという問題をも引き起こす。

40

【0023】

本発明では、鉄、鉄とホウ素との合金からなる軟磁性合金組織相、および $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する硬磁性化合物相とが混在し、しかも各構成相の平均結晶粒径が小さいため、交換結合が強まっている。その結果、減磁曲線の角形比が、Stoner-Wohlfarthのモデル(E.C.Stoner and E.P. Wohlfarth, Philons. Trans. R.Soc.London, Ser. A 240, 599 (1948))に示されている等方性磁石の減磁曲線の角形比($J_r/J_s = 0.5$)よりも大きくなり、0.8以上の値を示すことができる。このことによって、残留磁束密度 B_r が1.3T以上で固有保磁力 H_{c_j} が20kA/m以上の優れた磁石特性が発揮されることになる。

【0024】

50

本発明において、結晶相を構成する微結晶の平均粒径が100nmを超えると、角形比(J_r / J_s)が0.8を下回ってしまうため、微結晶の平均粒径は100nmを超えないようにする必要がある。微結晶の平均粒径は、好ましくは50nm以下である。一方、微結晶の平均粒径は小さいほど好ましいが、平均結晶粒径が1nm以下の結晶相を再現性良く形成することは工業的に難しい。

〔組成限定理由〕

ボロン(B)の含有量が15原子%未満では、液体急冷法によって溶湯合金を急冷してもアモルファス組織が得られず、熱処理を施しても固有保磁力 H_{c_j} が20kA/m未満にしかない。また、30原子%を超えると減磁曲線の角形比が著しく低下し、残留磁束密度 B_r が1.3Tを下回る。このためボロン組成比 x は、15原子% x 30原子%を

10

【0025】

希土類元素Rの含有量が0.1原子%未満では、 $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する化合物相を析出することができず、20kA/m未満の固有保磁力 H_{c_j} しか得られない。また、3原子%を超えると、結晶化した際、均一な微細結晶組織が得られないため、角形比の低下を招き、1.3T以上の残留磁束密度 B_s を得ることができない。このため、希土類元素Rの組成比 y は、0.1原子% y 3原子%を満足する必要がある、0.5原子% y 3原子%を満足することが好ましい。なお、用いる希土類元素として、周期律表のGdよりも重い重希土類金属を排除している理由は、重希土類元素の磁気モーメントとFeおよびCoの磁気モーメントが反平行であり、磁化が互いに打ち消されて高磁束密度が得

20

【0026】

なお、原料には元素M(Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Ni、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種の元素)を添加しても良い。元素Mの添加は、角形比 J_r / J_s の向上、および最適な磁気特性を発揮し得る使用温度範囲の拡大などの効果をもたらす。元素Mの含有量が0.05原子%未満では、このような効果が十分に発揮されず、7原子%を超えると磁化が低下しだす。このため、添加元素Mの組成比 z は、0.05原子% z 7原子%を満足する必要がある、0.2原子% z 5原子%を満足することが好ましい。

30

【0027】

更に、原料にコバルト(Co)を添加しても良い。Coは、Feの一部と置換されることによって角形比を向上させる効果を発揮する。このため、角形比を特に高めたい場合にCoを添加することが好ましい。しかし、Feに対するCo置換量が0.1%未満では、このような効果は十分に発揮されず、また50%を超えると1.3T以上の残留磁束密度 B_r を得ることができない。従って、Co置換量 m は、0.001 m 0.5である必要がある、0.005 m 0.1とすることが好ましい。

【0028】

なお、Feは上記元素の含有残余を占めている。

【0029】

次に、本発明による永久磁石の製造方法の実施形態を説明する。

40

【0030】

まず、前述の組成式で表現される原料を用意し、この原料を加熱し溶融することによって合金溶湯を作製する。この合金溶湯をメルトクエンチング法によって急冷し、アモルファス相を含む急冷凝固合金を形成する。メルトクエンチング法としては、回転ロール法、ガスアトマイズ法、回転ロール法とガスアトマイズ法とを組み合わせる方法の何れかを用いることが好ましい。

【0031】

本実施形態では、図2に示すメルトスピニング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

50

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を用いることが好ましい。なお、窒素は希土類元素と反応しやすいため、不活性ガスとして用いることは好ましくない。

【0032】

図2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。

【0033】

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。

【0034】

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。

【0035】

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内の絶対圧を真空 ~ 50 kPaの範囲内に制御するため、ポンプに接続されている。

【0036】

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。

【0037】

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 $0.5 \sim 2.0$ mm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。

【0038】

冷却ロール7の表面は、例えばクロムめっき層で覆われており、冷却ロール7の直径は例えば $300 \sim 500$ mm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。

【0039】

図2に示す装置によれば、例えば合計 20 kgの原料合金を $15 \sim 30$ 分間で急冷凝固させることができる。こうして形成した合金は、厚さ： $70 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ 、幅： 1.5 mm ~ 6 mmの合金薄帯(合金リボン)22である。

【0040】

次に、図2の装置を用いて行う原料合金の製造方法を説明する。

【0041】

まず、一般式が $\text{Fe}_{100-x-y}\text{B}_x\text{R}_y$ の組成式(Fe は鉄、 B はボロン、 R は Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、および Sm からなる群から選択された少なくとも1種の希土類元素である。 15 原子% x 30 原子%、 0.1 原子% y 3 原子%)で示される合金の溶湯21を作製し、溶解室1の貯湯容器4に貯える。

【0042】

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、水冷ロール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、冷却速度の高精度の制御が可能な方法を用いる必要があり、本実施形態ではメルトクエンチング法の一つである回転ロール法を用いる。

10

20

30

40

50

【0043】

本実施形態では、溶湯21の冷却凝固に際して、冷却速度を $10^2 \sim 10^7$ / 秒とする。この冷却速度で合金の温度を T_1 だけ低い温度に低下させる。急冷前の合金溶湯21の温度は融点 T_m に近い温度(例えば $1200 \sim 1300$)にあるため、合金の温度は冷却ロール7上で T_m から $(T_m - T_1)$ にまで低下する。本願発明者の実験によれば、最終的な磁石特性を向上させるという観点から T_1 は $700 \sim 1100$ の範囲内にあることが好ましい。

【0044】

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の外周表面ら合金が接触してから離れるまでの時間に相当し、本実施形態の場合は $0.05 \sim 50$ ミリ秒である。その間に、合金の温度は更に T_2 だけ低下し、凝固する。その後、凝固した合金は冷却ロール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 $(T_m - T_1 - T_2)$ に低下する。 T_2 は、装置のサイズや雰囲気ガスの圧力によって変化するが、約 100 またはそれ以上である。

10

【0045】

なお、急冷室2内の雰囲気は減圧状態にする。雰囲気は、絶対圧力が 50 kPa 以下の不活性ガスから構成することが好ましい。なお、圧力が 0.1 kPa 以下の真空雰囲気で急冷凝固を行っても良い。なお、雰囲気ガスの圧力が 50 kPa を超える場合は、回転ロールと合金溶湯との間に雰囲気ガスが巻き込まれることの影響が顕著になるため、均一な組織が得られないおそれが強まるので好ましくない。

20

【0046】

冷却ロール7は、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。

【0047】

冷却ロールの表面粗度は、中心線平均粗さ $R_a = 0.8 \mu\text{m}$ 、最大 $R_{max} = 3.2 \mu\text{m}$ 、十点平均粗さ $R_z = 3.2 \mu\text{m}$ であることが好ましい。冷却ロールの表面が粗いと、急冷合金がロールに張り付きやすいため好ましくない。

【0048】

メルトクエンチング法によって直接に結晶質相の合金を得るためには、冷却ロールのロール表面周速度を $2 \sim 10 \text{ m/s}$ にすればよい。それによって、硬磁気特性を示す合金組織が得られる。ロール表面周速度が 2 m/s 未満では、平均結晶粒径が大きくなりすぎるため目的とする磁気特性が得られなくなるので好ましくない。一方、ロール表面周速度が 10 m/s を超えると、急冷合金は非晶質相となるため、熱処理なしでは結晶化できなくなる。

30

【0049】

アモルファス相が存在するように超急冷工程を行った場合は、その後、急冷凝固合金に対する熱処理を行うことによって平均結晶粒径が 100 nm 以下である微結晶を生成する。この熱処理は、 $400 \sim 700$ 、より好ましくは $500 \sim 700$ の温度で 30 秒以上加熱することが好ましい。熱処理温度が 700 を超えると、粒成長が著しく、磁気特性が劣化する。逆に、熱処理温度が 400 未満では、 $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が析出しなため、高い保磁力が得られない。

40

【0050】

上記の条件で熱処理を行えば、微結晶(鉄、鉄とホウ素の合金、および $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型結晶構造を有する化合物)をその平均結晶粒径が 100 nm 以下になるように形成することができる。好ましい熱処理時間は熱処理温度に依存して異なるが、例えば 600 で熱処理する場合、 30 秒 ~ 30 分程度の加熱を行うことが好ましい。熱処理時間が 30 秒を下回ると、結晶化が完了しない場合がある。

【0051】

50

ここに説明した製造方法によれば、残留磁束密度 B_r が 1.3 T 以上と高い値を示しながら、固有保磁力 H_{c_j} が 20 kA/m 以上であり、しかも角形比 J_r / J_s が 0.8 以上の永久磁石を再現性良く製造することができる。

(実施例)

以下、本発明による永久磁石の実施例を説明する。

【0052】

実施例 No. 1 ~ No. 10 の各々について、純度 99.5% 以上の Fe 、 B 、 Si 、 Ga 、 Cu 、 Nd 、 Pr 、 La 、および Ce をその総量が 30 g となるように秤量し、石英るつぼ内に投入した。各実施例 No. 1 ~ No. 10 の組成は表 1 に示す通りとした。石英るつぼは、底部に直径 0.8 mm のオリフィスを有しているため、上記原料は石英るつぼ内で溶解された後、合金溶湯となってオリフィスから下方に滴下することになる。原料の溶解は、圧力が 1.33 kPa のアルゴン雰囲気下において高周波加熱法を用いて行った。本実施例では、溶解温度を 1300 に設定した。

10

【0053】

合金溶湯の湯面を 26.7 kPa で加圧することによって、オリフィスの下方 0.7 mm の位置にある銅製ロールの外周面に対し溶湯を噴出させた。ロールは、その外周面の温度が室温程度に維持されるように内部が冷却されながら高速で回転する。このため、オリフィスから滴下した合金溶湯はロール周面に接触して熱を奪われつつ、周速度方向に飛ばされることになる。合金溶湯はオリフィスを介して連続的にロール周面上に滴下されるため、急冷によって凝固した合金は薄帯状に長く伸びたりボン(幅: $1 \sim 2 \text{ mm}$ 、厚さ: $10 \sim 20 \mu\text{m}$) の形態を持つことになる。

20

【0054】

本実施例で採用する回転ロール法(片ロール法)の場合、冷却速度はロール周速度および単位時間当たりの溶湯流下量によって規定される。なお、流下量はオリフィス径(断面積)と溶湯圧力とに依存し、実施例ではオリフィスは直径 0.8 mm 、溶湯噴射圧は 26.7 Pa とし、流下レートは約 0.6 kg/min であった。本実施例ではロール周速度 V_s を 40 m/秒 に設定した。本発明の永久磁石のための急冷合金を作製するには、合金の溶湯を急冷する際の冷却速度が重要なパラメータとなる。アモルファス相を含む急冷凝固合金とするためには、冷却速度は 10^3 /秒以上であることが好ましく、この範囲の冷却速度を達成するには、ロール周速度を 7 m/秒 以上に設定することが好ましい。

30

【0055】

こうして得た急冷合金の薄帯に対し、 CuK の特性 X 線による分析を行った。その結果、実施例 No. 1 および No. 2 は、 Fe_3B と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の共存組織であり、実施例 No. 3 ~ No. 10 は何れもアモルファスであることが確認された。図 1 に、実施例 No. 1 および No. 3 の X 線回折パターンを示す。

【0056】

実施例 No. 3 ~ No. 10 のアモルファス合金薄帯に対し、表 1 に示す温度での熱処理をアルゴン雰囲気中にて 10 分間行い、結晶化を実行した。この熱処理後、室温まで冷却した薄帯から幅 $1 \sim 2 \text{ mm}$ 、厚さ $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 、長さ $3 \sim 5 \text{ mm}$ の試料を作製し、各試料に対する磁気特性の測定を VSM によって行った。表 2 は、測定結果を示している。なお、表 2 には、実施例 No. 1 および No. 2 に対する測定結果も併せて示されている。

40

【0057】

【表 1】

No	組成比 (at%)				ロール周速度 (m/sec)	熱処理温度 (°C)
	Fe	B	R	M		
1	79.2	18	Nd _{2.8}	—	4.5	—
2	80	19	Nd ₁	—	5.0	—
3	79.2	18	Nd _{2.8}	—	20.0	640
4	80.5	17	Nd ₁ +Pr _{1.5}	—	20.0	660
5	78	20	Nd ₁ +La ₁	—	20.0	620
6	77	20	Pr ₂ +Ce _{0.5}	Cu _{0.5}	15.0	600
7	78.2	19	Pr ₂ +La _{0.5}	Cu _{0.3}	15.0	620
8	78.2	18	Nd _{2.8}	Ga _{1.0}	25.0	630
9	79.5	19	Nd ₁	Si _{0.5}	20.0	590
10	80.2	16	La ₂ +Ce _{0.8}	Ga _{1.0}	20.0	630

【 0 0 5 8 】

【表 2】

10

20

30

No.	残留磁束密度 Br (T)	保磁力 H _{cj} (kA/m)	角形比 J _r /J _s
1	1.40	202	0.87
2	1.48	25	0.84
3	1.38	210	0.87
4	1.41	195	0.82
5	1.44	160	0.83
6	1.37	180	0.84
7	1.40	173	0.82
8	1.40	221	0.89
9	1.51	43	0.85
10	1.33	172	0.83

表1において、例えば「R」と表示している欄の「Nd_{2.8}」は希土類元素としてNdを2.8原子%添加したことを示しており、「Nd₁+Pr_{0.5}」は希土類元素としてNdを1原子%、Prを0.5原子%添加したことを示している。

【0059】

表2からわかるように、実施例No.1~No.10はいずれも残留磁束密度Brが1.3T以上、角形比J_r/J_sが0.8以上、固有保磁力H_{cj}が25kA/m以上の特性を示した。

【0060】

各実施例の構成相をCuK α の特性X線によって分析したところ、Fe₃B相、Nd₂Fe₁₄B相が混在する多相組織であった。なお、Si、GaおよびCu等はこれらの各相でFeの一部と置換される。

【0061】

熱処理後の結晶相の結晶粒径を透過型電子顕微鏡(TEM)によって分析したところ、平均結晶粒径は何れの試料についても30nm以下であった。

【0062】

以上、本発明を永久磁石について説明してきたが、希土類元素の含有量を低めにするか、Siを添加するなどして保磁力を1~50kA/mの範囲に調整すれば、本発明の永久磁石を半硬質磁性材料としても用いることもできる。その場合は、高い角形比および残留磁束密度を活かして、本発明の永久磁石を優れたヒステリシス材として各種のカップリング装置などに好適に利用することができる。

10

20

30

40

50

【0063】

【発明の効果】

本発明によれば、希土類元素の含有量が少ないため、高い残留磁束密度を持ちながら、耐食性や耐酸化性に優れた永久磁石を提供できる。また、高価な希土類元素の含有量が少ないため、製造コストを低く抑えることも可能である。

【図面の簡単な説明】

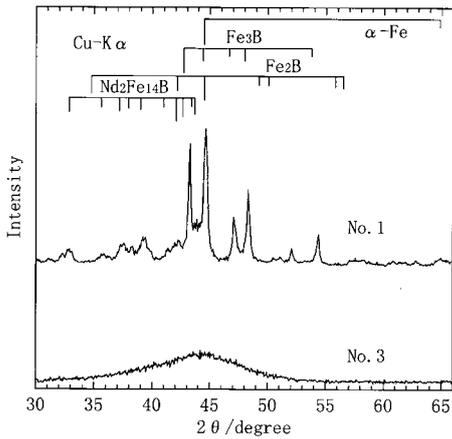
【図1】本発明の実施例について、X線回折パターンを示すグラフである。

【図2】本発明による永久磁石の製造方法に好適に用いられるメルトスピニング装置の構成図である。

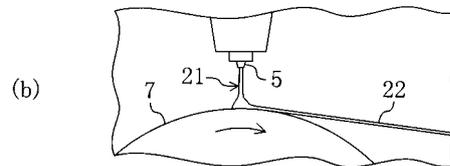
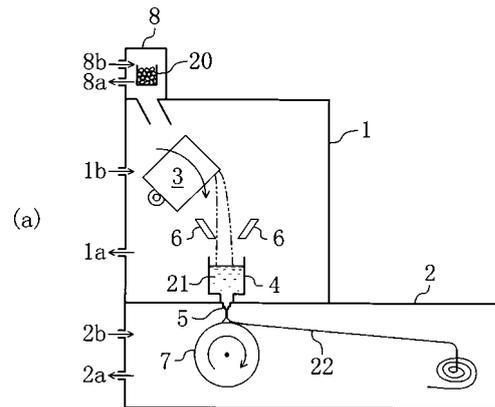
【符号の説明】

- 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
- 1 a、2 a、8 a ガス排気口
- 2 0 原料

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 2 2 C 45/02 (2006.01) C 2 2 C 45/02 A

(56) 参考文献 特開平 1 0 - 0 6 4 7 1 0 (J P , A)
特開平 1 0 - 1 0 2 2 1 5 (J P , A)
特開平 1 1 - 0 7 1 6 4 5 (J P , A)
特開平 0 7 - 1 8 8 7 0 4 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 6 3 2 1 0 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01F 1/00 - 1/117
H01F 1/40
H01F 41/00 - 41/04
H01F 41/08 - 41/10
B22F 1/00 - 9/30
C22C 1/04 - 1/05
C22C 5/00 - 25/00
C22C 27/00 - 28/00
C22C 30/00 - 30/06
C22C 33/02
C22C 35/00 - 45/10