(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3720489号
(P3720489)
(45)発行日　平成17年11月30日(2005.11.30)　(24)登録日　平成17年9月16日(2005.9.16)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
C21D 6/00	C21D	6/00	B
C22C 38/00	C22C	38/00	303D
H01F 1/053	H01F	1/04	H

請求項の数 1　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願平8-277203
(22)出願日　平成8年9月26日(1996.9.26)
(65)公開番号　特開平10-102215
(43)公開日　平成10年4月21日(1998.4.21)
審査請求日　平成15年2月5日(2003.2.5)

(73)特許権者　000183417
株式会社ＮＥＯＭＡＸ
大阪府大阪市中央区北浜４丁目７番１９号
(74)代理人　100075535
弁理士　池条　重信
(74)代理人　100046719
弁理士　押田　良輝
(72)発明者　金清　裕和
大阪府三島郡島本町江川２丁目１５－１７
住友特殊金属株式会社　山崎製作所内
(72)発明者　広沢　哲
大阪府三島郡島本町江川２丁目１５－１７
住友特殊金属株式会社　山崎製作所内

審査官　小川　武

最終頁に続く

(54)【発明の名称】微細結晶永久磁石用鉄基合金の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
組成式を$T_{100-x-y-z}B_xR_yM_z$(但し、TはFeまたはFeの一部をCo、Ni又はCrの1種もしくは2種にて置換、RはPr、Ndの1種または2種、MはZr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wの1種または2種以上)と表し、組成範囲を限定する記号x、y、zが下記値を満足する合金溶湯を、急冷ロールを用いた液体急冷法により、ロール周速度を2m/秒～10m/秒にして急冷することにより、90%以上アモルファス組織を有する急冷薄帯となし、該急冷薄帯を600℃～700℃で結晶化熱処理することにより、Fe_3B型化合物並びに$Nd_2Fe_{14}B$型結晶構造を有する化合物相が共存する微細結晶永久磁石を得る微細結晶永久磁石用鉄基合金の製造方法。
$15 \leqq x \leqq 30$at%
$1 \leqq y \leqq 6$at%
$1 \leqq z \leqq 5$at%
【発明の詳細な説明】
【0001】
【発明の属する技術分野】
この発明は、Fe_3B型化合物並びに$Nd_2Fe_{14}B$型結晶構造を有する化合物相が共存する微細結晶型の等方性磁石の母材となる永久磁石用鉄基合金に係り、従来、超急冷ロールを用いた液体超急冷法ではロール周速度を15m/秒以上とする超急冷条件でしかアモルファス組織が得られ難いPr、Ndの1種または2種が1～6at%のFe-B-R組成において、少量の特定添加元素を加えた組成からなる合金溶湯を、安定した工業生産が可能なロール周速度で液体急冷

法により急冷し、実質90%以上のアモルファス組織を得る、アモルファス生成能に優れた微細結晶永久磁石用鉄基合金の製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

各種モーター、アクチュエーター、磁気センサー用磁気回路並びにマグネットロールやスピーカー用などに適用可能な永久磁石として、１０ｋＧ以上の残留磁束密度Ｂｒを有し、平均結晶粒径が１ｎｍ～５０ｎｍであるFe_3B型化合物並びに$Nd_2Fe_{14}B$型結晶構造を有する化合物相が共存する微細結晶型の等方性永久磁石が開発されている。

【０００３】

かかる微細結晶型永久磁石は、特定組成のＦｅ－Ｂ－Ｒ合金溶湯を液体超急冷法により、９０％以上のアモルファス組織となした後、結晶化が開始する温度付近から６００℃～７００℃の処理温度までの昇温速度が１０℃／分～５０℃／分になる結晶化熱処理を施すことにより作製されている。

【０００４】

９０％以上のアモルファス組織からなるＦｅ－Ｂ－Ｒ合金を得るためには、急冷ロール例えば、単ロールを用いた液体超急冷法において、ロール周速度が１５ｍ／秒を越える時にのみ達成できる10^5℃／秒以上の合金溶湯急冷速度が必要であり、かかる急冷速度を満足する合金溶湯の超急冷条件は極狭く、工業生産上実用的とは言い難いものであった。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

10^5℃／秒以上の合金溶湯急冷速度を得るために、上述の単ロールを用いた液体超急冷法において、ロール周速度が１５ｍ／秒を越えると、ロールの回転による雰囲気ガスの巻き込みが大きくなり、合金溶湯とロール面の間に巻き込んだガスにて急冷速度がばらつくのみならず、ロール上で溶湯が跳ね飛ばされて安定的に急冷薄帯を作製することができない。

【０００６】

また、合金溶湯の急冷に際して生じる溶湯によるロール表面の損傷は、ロール周速度と比例して増大するため、１５ｍ／秒を越えるロール周速度の急冷処理を長時間継続した場合、ロール表面の損傷により急冷条件が一定しないという問題がある。

【０００７】

さらに、10^5℃／秒以上の合金溶湯急冷速度を得るためには、ロール面の単位面積当たりの合金溶湯の急冷量を７００ｇｒ／秒以下にする必要が有り、処理量を増大するには液体急冷装置の大型化を余儀なくされ、製造コストを上昇させることになる。

【０００８】

この発明は、Fe_3B型化合物並びに$Nd_2Fe_{14}B$型結晶構造を有する化合物相が共存する微細結晶型の等方性磁石の母材となる90%以上のアモルファス組織からなる永久磁石用鉄基合金の製造方法において、液体急冷法の急冷条件が厳しく工業生産上実用的でないことに鑑み、急冷ロールを用いた液体急冷法におけるロール周速度を工業生産上安定的に急冷薄帯を作製することができる10m/秒以下にして、90%以上のアモルファス組織からなるかかる永久磁石用鉄基合金を得ることが可能な微細結晶永久磁石用鉄基合金の製造方法の提供を目的としている。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

発明者らは、１０ｋＧ以上の残留磁束密度Ｂｒを有する微細結晶型の等方性磁石の母材となる永久磁石用鉄基合金の製造に際し、液体急冷法における急冷条件を緩和して安定した工業生産が可能な方法を目的に、ロール周速度を１０ｍ／秒以下にして、９０％以上のアモルファス組織からなる微細結晶合金を得る方法について、種々検討した結果、Ｐｒ、Ｎｄの１種または２種が１～６ａｔ％のＦｅ－Ｂ－Ｒ組成において、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗの１種または２種以上の少量の特定添加元素を加えた組成となすことにより、安定した工業生産が可能な１０ｍ／秒以下のロール周速度で合金溶湯を液体急冷法によ

り急冷して、９０％以上のアモルファス組織を得ることができ、アモルファス生成能に優れた微細結晶永久磁石用鉄基合金が得られることを知見し、この発明を完成した。

【００１０】

すなわち、この発明は、組成式を$T_{100-x-y-z}B_xR_yM_z$(但し、TはFeまたはFeの一部をCo、NiまたはCrの1種もしくは2種以上にて置換、RはPr、Ndの1種または2種、MはZr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wの1種または2種以上)と表し、組成範囲を限定する記号x、y、zが下記値を満足し、90%以上アモルファス組織を有し、結晶化熱処理することにより、Fe_3B型化合物並びに$Nd_2Fe_{14}B$型結晶構造を有する化合物相が共存する微細結晶永久磁石になる微細結晶永久磁石用鉄基合金である。

15≦x≦30at%

1≦y≦6at%

1≦z≦5at%

【００１１】

また、この発明は、組成式を$T_{100-x-y-z}B_xR_yM_z$(但し、TはFeまたはFeの一部をCo、NiまたはCrの1種もしくは2種以上にて置換、RはPr、Ndの1種または2種、MはZr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wの1種または2種以上)と表し、組成範囲を限定する記号x、y、zが上記値を満足する合金溶湯を、急冷ロールを用いた液体急冷法により、ロール周速度を2m/秒～10m/秒にして急冷することにより、90%以上アモルファス組織を有する急冷薄帯となし、該急冷薄帯を600℃～700℃で結晶化熱処理することにより、Fe_3B型化合物並びに$Nd_2Fe_{14}B$型結晶構造を有する化合物相が共存する微細結晶永久磁石を得る微細結晶永久磁石用鉄基合金の製造方法である。

【００１２】

【発明の実施の形態】

組成の限定理由

希土類元素Ｒは、Ｐｒ、Ｎｄの１種または２種とし、Ｒが１ａｔ％未満では$Nd_2Fe_{14}B$型結晶構造を有する化合物相が結晶化熱処理時に析出せず、２ｋＯｅ以上のｉＨｃが得られない、また６ａｔ％を越えると１０ｋＧ以上の残留磁束密度Ｂｒが得られないため、１ａｔ％～６ａｔ％の範囲とする。好ましくは、２ａｔ％～５ａｔ％が良い。

【００１３】

Ｂは、１５ａｔ％未満では超急冷法を用いても９０％以上のアモルファス組織を得ることができず、熱処理を施しても１ｋＯｅ未満のｉＨｃしか得られず、また３０ａｔ％を越えると減磁曲線の角型性が著しく低下し１０ｋＧ以上のＢｒが得られないため、１５ａｔ％～３０ａｔ％の範囲とする。好ましくは、１５ａｔ％～２０ａｔ％が良い。

【００１４】

Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗの１種または２種以上は、本系合金のアモルファス生成能の向上に大きく貢献し、９０％以上のアモルファス組織を得るのに急冷ロールを用いた液体急冷法においてロール周速度を２ｍ／秒～１０ｍ／秒に低速化することができるが、含有量が１ａｔ％未満ではかかる効果を得ることができず、５ａｔ％を越えると結晶化熱処理温度が準安定相である$Nd_2Fe_{14}B$型化合物相の分解温度以上となってｉＨｃが得られないため、１ａｔ％～５ａｔ％の範囲とする。好ましくは、１ａｔ％～２ａｔ％が良い。

【００１５】

上述の元素の含有残余をＦｅで占め、また、Ｆｅの一部をＣｏ、およびＮｉで置換することにより減滋曲線の角形性が改善され、最大エネルギー積（ＢＨ）ｍａｘ、および耐熱性の向上が得られ、また、Ｃｒで置換することによりｉＨｃの大きな向上が得られる。

【００１６】

製造条件の限定理由

この発明における液体急冷法とは、急冷ロールによる液体急冷法及び合金鋳造法であるストリップキャスト法を含むものである。上述の特定組成の合金溶湯を液体急冷法で、好ましくは減圧不活性ガス雰囲気中にて、ロール周速度を２ｍ／秒～１０ｍ／秒にして、合金

溶湯冷却速度10^2℃／秒～10^5℃／秒を実現することにより、好適な急冷組織と安定した品質の急冷薄帯を生成でき、９０％以上のアモルファス組織を得ることができる。

【００１７】

急冷ロールにＣｕ製ロールを用いた場合、ロール周速度が２ｍ／ｓ未満では、実質的に９０％以上のアモルファス組織を得ることができず、ロール周速度が１０ｍ／秒を越えると、回転ロールによる雰囲気ガスの巻き込みが大きく、回転ロールと合金溶湯の間に雰囲気ガスが入り込み、急冷条件の均一性が失われ、また、ロール上で溶湯が跳ね飛ばされて安定的に急冷薄帯を作製することができないため、ロール周速度を２ｍ／ｓ～１０ｍ／ｓに限定する。さらに好ましいロール周速度は３ｍ／ｓ～１０ｍ／ｓである。

【００１８】

磁石化方法

上述のごとく、特定組成の合金溶湯を液体急冷法で、実質的に９０％以上のアモルファス組織からなる金属組織となし、その後、結晶化が開始する温度付近から６００℃～７００℃の処理温度までの昇温速度が１０℃／分～５０℃／分になる結晶化熱処理を施すことにより、Fe_3B型化合物並びに$Nd_2Fe_{14}B$型結晶構造を有する化合物相が同一粉末中に共存し、各構成相の平均結晶粒径が１ｎｍ～５０ｎｍであり、固有保磁力ｉＨｃ≧２ｋＯｅ、残留磁束密度Ｂｒ≧１０ｋＧの磁気特性を有する微細結晶永久磁石を得ることができる。

【００１９】

【実施例】

実施例１

表１のＮｏ．１～Ｎｏ．６の組成となるように、純度９９．５％以上のＦｅ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｃｒ、Ｂ、Ｎｄ、Ｐｒの金属を用い、総量が３０ｇとなるように秤量し、底部に直径０．８ｍｍのオリフィスを有する石英るつぼ内に投入し、圧力５６ｃｍＨｇに保持したＡｒ雰囲気中で高周波加熱により溶解し、溶解温度を１３００℃にした後、湯面をＡｒガスにより加圧して室温にて、表１に示すロール周速度にて回転するＣｕ製急冷単ロールの外周面に０．７ｍｍの高さから溶湯を噴出させて幅２ｍｍ～３ｍｍ、厚み７０μｍ～１８０μｍの急冷合金薄帯を作製した。

【００２０】

得られた急冷薄帯は、Ｃｕ－Ｋαの特性Ｘ線による調査の結果、実質的に組織の９０％以上がアモルファスであることを確認した。又、構成相は、Fe_3B相、$Nd_2Fe_{14}B$相が混在する多相組織であり、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｃｒはこれらの各相でＦｅの一部と置換されている。各相の平均結晶粒径はいずれも３０ｎｍ以下であった。

【００２１】

この急冷薄帯をＡｒガス中で、５８０℃～６００℃以上を２０℃／分の昇温速度で昇温加熱し、表１に示す熱処理温度に７分間保持し、その後、室温まで冷却して、薄帯を取り出し、幅２ｍｍ～３ｍｍ、厚み２０μｍ～４０μｍ、長さ３ｍｍ～５ｍｍの試料を作製し、ＶＳＭを用いて磁気特性を測定した結果を表２に示す。

【００２２】

比較例

実施例１と同様条件で、表１のＮｏ．７～Ｎｏ．９の組成となるように純度９９．５％のＦｅ、Ｂ、Ｒを用いて急冷合金薄帯を作製した。試料のＣｕ－Ｋαの特性Ｘ線による調査の結果、得られたＮｏ．７の急冷薄帯は、α－Ｆｅを主相としFe_3B相と$Nd_2Fe_{14}B$相が混在する金属組織であり、Ｎｏ．８とＮｏ．９の急冷薄帯は、α－Ｆｅ相とアモルファスの混在組織であった。

【００２３】

Ｎｏ．７～Ｎｏ．９の急冷薄帯を、実施例１と同条件で熱処理した後、ＶＳＭを用いて磁気特性を測定した。測定結果を表２に示す。なお、熱処理後の金属組織はいずれの試料もα－Ｆｅを主相としFe_3B相と$Nd_2Fe_{14}B$相が混在する金属組織であり、その平均結

晶粒径は１００ｎｍ程度と、実施例のＮｏ．１～Ｎｏ．６に比べて粗大であった。

【００２４】

【表１】

		組成(at%)				ロール周速度	熱処理
		T	B	R	M	m/秒	温度℃
実施例	1	79	17	Nd 3	Zr 1	2	650
	2	76.3	18.5	Nd 4	Nb 1.2	4	660
	3	75.7	18.5	Nd 4.5	Mo 1.3	5	660
	4	70.5+Co 3	20	Nd 5	Hf 1.5	6	670
	5	73+Ni 2	20	Nd 2.5+Pr1	Ta 1.5	7	670
	6	73.5+Cr 2	18.5	Nd 2+Pr2	W 2.0	8	680
比較例	7	78	17	Nd 3	–	3	650
	8	77.5	18.5	Nd 4	–	4	660
	9	77	18.5	Nd 4.5	–	5	660

【００２５】

【表２】

		磁石特性		
		Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)
実施例	1	13.5	2.4	14.0
	2	12.8	3.5	13.8
	3	12.5	3.7	13.2
	4	11.8	4.2	13.0
	5	13.2	3.5	14.1
	6	10.3	4.8	12.2
比較例	7	4.2	0.5	–
	8	3.9	0.7	–
	9	3.1	0.9	–

【００２６】

【発明の効果】
実施例に明らかなように、この発明による９０％以上のアモルファス組織からなる微細結晶永久磁石用鉄基合金は、結晶化が開始する温度付近から６００℃～７００℃の処理温度までの昇温速度が１０℃／分～５０℃／分になる結晶化熱処理を施すことにより、軟磁性を有するFe_3B型化合物並びに$Nd_2Fe_{14}B$型結晶構造を有する硬磁性化合物相が同一粉末中に共存し、各構成相の平均結晶粒径が１ｎｍ～５０ｎｍであり、固有保磁力ｉＨｃ≧２ｋＯｅ、残留磁束密度Ｂｒ≧１０ｋＧの磁気特性を有する微細結晶永久磁石を得ることができる。
【００２７】
すなわち、この発明は、Ｐｒ、Ｎｄの１種または２種が１～６ａｔ％のＦｅ－Ｂ－Ｒ組成において、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗの１種または２種以上の少量の特定添加元素を加えた組成となすことにより、安定した工業生産が可能な１０ｍ／秒以下のロール周速度で合金溶湯を液体急冷法により急冷して、９０％以上のアモルファス組織を得ることができ、Fe_3B型化合物並びに$Nd_2Fe_{14}B$型結晶構造を有する化合物相が共存する微細結晶型の等方性磁石の母材となるアモルファス生成能に優れた永久磁石用鉄基合金を、安定した工業生産で量産でき、安価に提供できる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭６４－０００７０３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１６９３５７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－０７３８６１（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１６２３１２（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２６７７１６（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０４５１２２（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０９８８０２（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２０１９０３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C22C 38/00-38/60
H01F 1/053