



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 14 813 T2** 2004.03.11

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 936 633 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 14 813.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP98/03327**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 933 936.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/007005**

(86) PCT-Anmeldetag: **23.07.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **11.02.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **18.08.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **21.05.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **11.03.2004**

(51) Int Cl.7: **H01F 1/04**

H01F 1/08, B22D 11/06, C22C 38/00,

H01F 1/057

(30) Unionspriorität:

20684697 31.07.1997 JP

(73) Patentinhaber:

Seiko Epson Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

**Hoffmann, E., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 82166
Gräfelfing**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

**ARAI, Akira, Suwa-shi, Nagano-ken 392-8502, JP;
KATO, Hiroshi, Suwa-shi, Nagano-ken 392-8502,
JP**

(54) Bezeichnung: **DÜNNES MAGNETLEGIERUNGSBAND UND HARZGEBUNDENER MAGNET**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Magnetlegierungsband und insbesondere ein permanentes Seltenerd-Magnetlegierungsband sowie einen harzgebundenen Magneten unter Verwendung eines aus dem Legierungsband erhaltenen Magnetpulvers.

Stand der Technik

[0002] Bezüglich eines Verfahrens zur Herstellung eines Legierungsbandes durch strahlförmiges Aufspritzen einer Legierungsschmelze eines Seltenerd-Magnetmaterials auf eine einzelne Metallrolle führt JP-B-3-52528 auf Seite 4, Spalte 7, Zeile 30 bis Seite 5, Spalte 9, Zeile 42 aus, dass eine Legierungsblockprobe in einem Quarzrohr angeordnet und geschmolzen wird und anschließend die Schmelze mit konstanter Geschwindigkeit auf eine Metallplatte, die für die Schmelze eine zu hohe Wärmekapazität aufweist, strahlförmig durch eine im unteren Bereich des Harzrohrs vorgesehene kreisförmige Öffnung gespritzt wird, wodurch man ein Legierungsband erhält. JP-A-59-64739 führt aus, dass für eine Seltenerd-Übergangsmetall-B-System-Magnetzusammensetzung die Drehgeschwindigkeit einer Rolle einen wichtigen Faktor darstellt, der die magnetischen Eigenschaften eines Legierungsbandes beeinflusst.

[0003] Jedoch finden sich keine Ausführungen darüber, in welcher Weise Details der Abmessungen, der Gestalt und des Oberflächenzustands eines Legierungsbandes die magnetischen Eigenschaften beeinflussen.

[0004] Ferner ist ein nach einem herkömmlichen raschen Abkühlungsverfahren hergestelltes permanentes Magnetmaterial mit den folgenden Schwierigkeiten behaftet.

[0005] 1) Die magnetischen Eigenschaften verschlechtern sich aufgrund von Variationen in der Mikrostruktur des Legierungsbandes.

[0006] 2) Bei der Bildung eines Verbundmagneten kommt es dann, wenn ein Harz in ungleichmäßiger Weise an einem Magnetpulver haftet, zu einer Beeinträchtigung der Zuverlässigkeit und insbesondere der Korrosionsbeständigkeit.

[0007] Ein Magnetlegierungsband gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 1 ist aus US-A-S 309 977 bekannt. Insbesondere beschreibt diese Druckschrift ein Verfahren zur Herstellung eines permanent magnetischen Materials, das folgende Stufen umfasst: Schmelzen einer Legierungszusammensetzung, die mindestens ein Seltenelement und B umfasst, und Spritzen der Schmelze durch eine Düse gegen eine Kühlwalze, die sich relativ zur Düse dreht. Die Walze umfasst eine Grundlage und eine um die Grundlage herum angeordnete Oberflächenschicht, wobei die Oberflächenschicht ausschließlich aus einem Metall, das aus der Gruppe Cr, Ni, Co, Nb, V oder eine Legierung davon ausgewählt ist und eine geringere Wärmeleitfähigkeit als die Grundlage aufweist, eine Dicke von 10 bis 100 µm besitzt und an seinem Umfang eine durchschnittliche Mittellinienrauigkeit Ra von 0,07 bis 5 µm aufweist. Ein Inertgasstrom wird gegen den Umfang der Walze geleitet, um die Kontaktzeit der Schmelze mit dem Walzenumfang zu verlängern. Das in einer Atmosphäre von bis zu 133 Pa erzeugte Permanentmagnetmaterial weist wenige Ausnehmungen auf, die durch das Mitreißen des umgebenden Gases auf die Walzenoberflächenseite verursacht werden, und besitzt demzufolge in der Nähe der Walzenoberfläche eine gleichmäßigere Verteilung des Korndurchmessers.

Offenbarung der Erfindung

[0008] Durch die vorliegende Erfindung gelingt es, die Probleme einer herkömmlichen Technik zu lösen. Im Hinblick auf den Zustand der Oberfläche (Walzenoberfläche) in Kontakt mit einer Walze zum wesentlichen Abkühlen eines Legierungsbandes, besteht eine erste Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein Legierungsband mit hervorragenden magnetischen Eigenschaften bereitzustellen.

[0009] Eine zweite Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Harzverbundmagneten mit hervorragenden magnetischen Eigenschaften und hervorragender Zuverlässigkeit, der durch Binden eines Harzes und eines Pulvers, das durch Mahlen des Legierungsbandes in unverändertem Zustand oder nach einer Wärmebehandlung erhalten worden ist, gebildet worden ist.

[0010] Diese Aufgaben werden durch ein Magnetlegierungsband gemäß Anspruch 1 und durch dessen Verwendung gemäß Anspruch 4 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind Gegenstand der nachgeordneten Ansprüche.

[0011] Erfindungsgemäß ist der Oberflächenzustand der Oberfläche (Walzenoberfläche) des Magnetlegierungsbandes, das die Walze kontaktiert, insbesondere der Flächenanteil von grubchenartigen Ausnehmungen, die in der Oberfläche vorhanden sind, so definiert, dass sich ein Legierungsband mit hervorragenden magnetischen Eigenschaften ergibt. Das auf diese Weise erhaltene Legierungsband wird in unverändertem Zustand oder nach einer Wärmebehandlung zu einem Pulver gemahlen. Das auf diese Weise erhaltene Pulver

wird mit einem Harz vermischt und sodann zu einem Harzverbundmagneten geformt, der sich durch seine magnetischen Eigenschaften und seine Zuverlässigkeit auszeichnet.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

[0012] **Fig. 1** ist eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zur Herstellung eines Magnetlegierungsbandes.

[0013] **Fig. 2** ist eine schematische Darstellung zur Erläuterung des Zustands eines Magnetlegierungsbandes.

Beste Ausführungsform zur Durchführung der Erfindung

[0014] Nachstehend wird eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beschrieben.

[0015] 1) Erläuterung des Herstellungsverfahrens (Magnetlegierungsband und Harzverbundmagnet)

[0016] **Fig. 1** ist eine schematische Darstellung einer Vorrichtung (extrem rasches Abkühlverfahren) zur Herstellung eines Magnetlegierungsbandes unter Verwendung einer Einzelwalze. Diese Vorrichtung ist in einer Kammer, die evakuiert werden kann, installiert. Schematisch ausgedrückt, wird Strom durch eine Hochfrequenz-Heizwendel geleitet, die um eine Düse gewickelt ist. Die Düse wird mit einem Rohmaterial oder einer Vorlegierung in einer inerten Atmosphäre gefüllt. Durch den induzierten elektrischen Strom wird das Rohmaterial oder die Vorlegierung unter Bildung einer Legierungsschmelze geschmolzen. Die Heizeinrichtung ist nicht auf eine Hochfrequenz-Heizung beschränkt. Es kann ein Verfahren, das ein Heizelement, z. B. eine Kohle-Heizvorrichtung oder dergl., am Umfang der Düse bereitstellt, verwendet werden. Anschließend wird die Schmelze strahlartig auf eine einzelne Metallwalze gespritzt, die direkt unterhalb eines Schmelztiegels angeordnet ist und die mit hoher Drehzahl gedreht wird. Der Spritzvorgang erfolgt durch eine Öffnung, die am Boden der Düse vorgesehen ist. Da die Metallwalze eine hohe Wärmekapazität für die aufgespritzte Schmelze aufweist, erstarrt die Schmelze auf der Walze und wird in Drehrichtung der Walze unter Bildung eines Legierungsbandes gestreckt. Die einzelnen Ausdrücke werden nachstehend näher erläutert.

[0017] Die Düse kann mit einem beliebigen rohen Metallmaterial, das so eingewogen wird, dass es die gewünschte Zusammensetzung (R-TM-B-System) aufweist oder mit einer von einem Vorlegierungsblock, der vorher in einem Hochfrequenz-Schmelzofen erzeugt worden ist und die gewünschte Zusammensetzung aufweist, abgeschnittenen Probe gefüllt werden. Obgleich die Düse vorzugsweise aus einem Quarzmaterial gefertigt ist, können auch andere keramische Materialien, wie stark hitzebeständiges Aluminiumoxid, Magnesiumoxid und dergl., verwendet werden. Die Öffnung umfasst vorzugsweise ein kreisförmiges Loch oder einen Schlitz. Jedoch ist im Fall eines Schlitzes die Längsrichtung des Schlitzes vorzugsweise in senkrechter Richtung zur Drehrichtung der Walze (Breitenrichtung des Bandes) so eng wie möglich.

[0018] Die Metallwalze ist vorzugsweise aus einem Material, wie einer Kupferlegierung, einer Eisenlegierung, Chrom, Molybdän oder dergl., gefertigt, um eine ausreichende Wärmeleitfähigkeit zu erzielen. Zur Verbesserung der Dauerhaftigkeit kann eine Metalllegierungsschicht mit hervorragender Korrosionsbeständigkeit vorgesehen sein. Beispielsweise kann auf der Oberfläche eine harte Chromplattierung vorgesehen sein. Da eine Walzenoberfläche mit übermäßiger Rauigkeit die Benetzbarkeit der Walze mit der Legierungsschmelze beeinträchtigt, muss die Oberfläche unter Verwendung von Schleifpapier poliert werden, um eine ausreichend glatte Oberfläche mit einer durchschnittlichen Oberflächenuhigkeit von 1/3 oder weniger der Banddicke zu erzielen.

[0019] Nach den Vorbereitungsarbeiten, wie Einfüllen der Probe, Polieren der Walze und dergl., wird die Kammer mit einer Vakuumpumpe auf 10^{-2} Torr evakuiert. Ein Inertgas wird bis zu einem gewünschten Druck in die Kammer eingeleitet. Als Inertgas kann Ar, He oder dergl. verwendet werden.

[0020] Nachdem die gewünschte Atmosphäre erhalten worden ist, wird der Inhalt der Düse unter Bildung einer Metallschmelze geschmolzen. Die Schmelze wird sodann strahlförmig durch die Öffnung am Boden der Düse ausgestoßen. Beim Strahlvorgang umfasst ein bevorzugtes Verfahren das strahlförmige Ausstoßen des Inertgases in den Raum oberhalb der Schmelze in der Düse unter einem geeigneten Druck (P_i), wie schematisch in **Fig. 1** dargestellt ist. Speziell wird eine Vorrichtung zum Abgeben des Inertgases durch ein Magnetventil am oberen Teil der Düse vorgesehen, so dass das unter Druck gesetzte Gas in der Abgabevorrichtung durch die Öffnung des Magnetventils unter zeitlicher Abstimmung abgegeben wird, um den Sprühstrahl der Metallschmelze auszustoßen. Beim Spritzdruck P_i der Metallschmelze handelt es sich im wesentlichen um die Differenz zwischen dem Druck des Inertgases in der Abgabevorrichtung und dem Druck der in der Kammer herrschenden Atmosphäre.

[0021] Die auf die vorstehend beschriebene Weise ausgestoßene Metallschmelze erstarrt rasch auf der Walze unter Bildung eines Legierungsbandes. Da die Abkühlgeschwindigkeit beim Erstarren mit steigender Drehzahl der Walze zunimmt, muss die Drehzahl der Walze in geeigneter Weise eingestellt werden, damit man die angestrebte Metallstruktur erhält. Gute magnetische Eigenschaften lassen sich im Zustand nach dem Drehvor-

gang (ohne Wärmebehandlung) oder durch Durchführung einer Wärmebehandlung, nachdem das Legierungsband sich teilweise oder vollständig in einem amorphen Zustand befindet, erzielen. Beim erstgenannten Verfahren muss die Drehzahl der Walze auf einen optimalen Wert eingestellt werden. Beim letztgenannten Verfahren wird die Drehzahl auf einen Wert eingestellt, der über der Drehzahl zur Erzielung von optimalen Eigenschaften im Zustand nach dem Drehvorgang liegt, so dass das Legierungsband im Zustand nach dem Drehvorgang teilweise oder vollständig eine amorphe Struktur besitzt und nach der Wärmebehandlung unter Annehmen von magnetischen Eigenschaften kristallisiert. Obgleich die Temperatur der Wärmebehandlung von der Legierungszusammensetzung, abhängt, liegt die Wärmebehandlungstemperatur vorzugsweise in einem Temperaturbereich unmittelbar oberhalb der Kristallisationstemperatur bis 800°C. Bei einer Temperatur unter der Kristallisationstemperatur lässt sich eine Kristallisation nicht erreichen, während bei einer Temperatur über 900°C die Kristallkörner erheblich gröber werden, wodurch unbefriedigende magnetische Eigenschaften erzielt werden.

[0022] Ein Magnetpulver für den Verbundmagneten wird erhalten, indem man das vorstehend beschriebene Magnetlegierungsband mahlt, wodurch gute magnetische Eigenschaften erzielt werden. Beim Mahlvorgang beträgt die durchschnittliche Teilchengröße des Pulvers vorzugsweise 100 µm oder weniger und zwar im Hinblick auf die Formbarkeit des Verbundmagneten.

[0023] Das auf diese Weise erhaltene Pulver wird mit einem hitzehärtenden Harz, z. B. einem Epoxyharz oder dergl., oder einem thermoplastischen Harz, z. B. einem Nylonharz oder dergl., vermischt. Das Gemisch wird zu einem Verbundmagneten geformt. Als Formgebungsverfahren können ein Formpressvorgang, ein Spritzgießvorgang, ein Extrusionsvorgang oder dergl. herangezogen werden. Gegebenenfalls können geringe Mengen eines Gleitmittels, eines Antioxidationsmittels und dergl. dem verwendeten Harz zugesetzt werden.

2) Grübchenartige Ausnehmung

[0024] Betrachtet man bei dem gemäß dem vorstehenden Verfahren hergestellten Magnetlegierungsband die Oberfläche (nachstehend als "Walzenoberfläche" bezeichnet) des Legierungsbandes, die die Metallwalze kontaktiert, mit einem Rasterelektronenmikroskop (SEM), so lässt sich eine Verteilung von Bereichen mit Ausnehmungen in Form eines Grübchens (nachstehend als "grübchenartige Ausnehmungen" bezeichnet) beobachten, wie in **Fig. 2** gezeigt ist. Diese Bereiche entstehen möglicherweise vorwiegend dadurch, dass atmosphärisches Inertgas zwischen der auf der Walze befindlichen Legierungsschmelze und der Walze eingefangen wird, wenn die Schmelze beim Aufspritzen auf die Walze rasch erstarrt. Ein derartiges Einfangen des Gases ist möglicherweise vorwiegend auf den viskosen Gasstrom, der bei Drehung der Walze in der Nähe der Walzenoberfläche entsteht, zurückzuführen.

[0025] Ferner wurde durch SEM-Betrachtung eines durch Brechen des Bandes erhaltenen Schnittes festgestellt, dass der Kristallkorndurchmesser eines normalen Bereiches in der Größenordnung von einigen 10 nm lag, während der Kristallkorndurchmesser der Hauptphase eines Bereiches neben den grübchenartigen Ausnehmungen relativ groß war und grobe Kristallkörner in der Größenordnung von 1µm in einigen Bereichen festgestellt wurden.

[0026] Beim Flächenverhältnis handelt es sich um das Verhältnis der Gesamtfläche (auf eine Ebene projizierte Fläche) der grübchenartigen Ausnehmungen zur gesamten Fläche der Walzenoberfläche des Bandes. Dieses Verhältnis wurde durch Bildbearbeitung von photographischen Aufnahmen, die durch SEM-Betrachtung der Walzenoberfläche des Legierungsbandes erhalten wurden, gemessen. In den nachstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Beispielen wurden grübchenartige Ausnehmungen von mindestens zehn durch SEM-Betrachtung erhaltenen photographischen Aufnahmen in einer Vergrößerung von einigen zehn zunächst unter Heranziehung einer Kontrastdifferenz eines Bildes betrachtet. Die Flächen der grübchenartigen Ausnehmungen wurden sodann in eine Anzahl von Pixels umgewandelt, um das Flächenverhältnis zu berechnen. Die Flächenverhältnisse der zehn photographischen Aufnahmen wurden Bemittelt, um einen Wert für das Flächenverhältnis des Legierungsbandes zu erhalten.

[0027] Die Beziehung zwischen dem Flächenverhältnis der grübchenartigen Ausnehmungen und den magnetischen Eigenschaften des Magnetlegierungsbandes wurden genau untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass in einem Magnetlegierungsband, dessen Flächenverhältnis der grübchenartigen Ausnehmungen über 25% lag, die Koerzitivkraft, die Remanenz und die restliche Magnetflussdichte alle so beeinträchtigt sind, dass sich nur schlechte magnetische Eigenschaften ergeben. In einem Magnetlegierungsband mit einem Flächenverhältnis von weniger als 3% ist die Wärmeleitfähigkeit zwischen der Walze und dem Magnetlegierungsband übermäßig hoch, so dass sich eine große Differenz zwischen der Abkühlgeschwindigkeit der Walzenoberfläche und der Abkühlgeschwindigkeit der gegenüberliegenden Oberfläche (nachstehend als "freie Oberfläche" bezeichnet), die nicht die Walze kontaktiert, ergibt. Daher werden bei steigenden Variationen des Korndurchmessers an der Walzenoberfläche und an der freien Oberfläche die magnetischen Eigenschaften beeinträchtigt. Ferner tendiert bei einem Magnetlegierungsband mit einem Flächenverhältnis von weniger als 3 das rasch erstarrte Band zur Haftung an der Walze, was auf die hohe Haftung zwischen der Walze und dem Band zu-

rückzuführen ist. Dadurch wird die Ausbeute des Magnetlegierungsbandes beeinträchtigt. In einigen Fällen dreht sich die Walze mit dem daran haftenden Band, wonach neue Schmelze auf die Walze ausgestoßen wird. In einem derartigen Fall ist die Abkühlgeschwindigkeit des Bereiches, der nach erneutem Aufspritzen auf das Band, das noch an der Walze haftet, erstarrt, sehr gering. Somit vergrößern sich die Kristallkörner, wodurch die magnetischen Eigenschaften des erhaltenen Legierungsbandes beeinträchtigt werden.

[0028] Aufgrund der vorstehend beschriebenen Eigenschaften des Magnetlegierungsbandes finden sich die magnetischen Eigenschaften des Legierungsbandes bei der Herstellung des Verbundmagneten wieder. Somit wird vorzugsweise ein Legierungsband, bei dem das Flächenverhältnis der grubchenartigen Ausnehmungen 3 bis 25% beträgt, verwendet.

[0029] Bei Berücksichtigung der Fläche der einzelnen grubchenartigen Ausnehmungen, die in der Walzenoberfläche vorliegen, beträgt das Flächenverhältnis der walzenartigen Ausnehmungen, die jeweils eine Fläche von mehr als $2\,000\ \mu\text{m}^2$ aufweisen, vorzugsweise weniger als 5%. Bei der vorstehend beschriebenen Bildanalyse wurde festgestellt, dass das Vorliegen von grubchenartigen Ausnehmungen mit einer Fläche von jeweils mehr als $2\,000\ \mu\text{m}^2$ nicht nur die magnetischen Eigenschaften des Legierungsbandes selbst beeinträchtigt, sondern auch die Zuverlässigkeit des erhaltenen Verbundmagneten nachteilig beeinflusst. Es ergibt sich nämlich eine Verschlechterung der Korrosionsbeständigkeit des Verbundmagneten. Dies ist möglicherweise auf die Tatsache zurückzuführen, dass sich das Harz in den grubchenartigen Ausnehmungen, die eine große Fläche aufweisen, beim Vermischen des Magnetpulvers und des Harzes lokalisiert und dadurch eine gleichmäßige Beschichtung des Magnetpulvers verhindert wird.

[0030] Die Tiefe der grubchenartigen Ausnehmungen beeinflusst ebenfalls in erheblichem Maße die magnetischen Eigenschaften. Zur Messung der Tiefe werden ein Laser-Verschiebungsmessgerät, ein Mikrometergerät, ein Kapazitäts-Verschiebungsmessgerät oder dergl. verwendet. In den nachstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Beispielen wurde für mindestens 20 einzelne grubchenartige Ausnehmungen eines Legierungsbandes einer Charge der Abstand zwischen dem Rand und dem Boden der einzelnen Grübchen als Wert für die Tiefe gemessen. Die Werte der Tiefe wurden Bemittelt. Man erhielt eine durchschnittliche Tiefe d . Um die durchschnittliche Dicke des Legierungsbandes zu berechnen, wurde das Volumen aus dem Gewicht des Bandes und der nach dem Archimedes-Verfahren gemessenen Dichte berechnet und das Volumen anschließend durch die Breite (Mittelwert von mindestens 10 Messungen unter Verwendung eines Mikroskops oder dergl.) und die Länge des Bandes berechnet.

[0031] Wenn das d/t -Verhältnis mehr als 0,5 beträgt, so ergibt sich eine signifikante Verschlechterung der magnetischen Eigenschaften des Legierungsbandes. Bei der Formgebung des Verbundmagneten nimmt die Porosität kaum ab und die Dichte kaum zu, wodurch die Eigenschaften beeinträchtigt werden. Ferner haftet das Harz an den Ausnehmungsbereichen in unzureichendem Maße, wodurch die Korrosionsbeständigkeit beeinträchtigt wird. Wenn das d/t -Verhältnis unter 0,1 liegt, so nimmt die Haftung zwischen dem Legierungsband und der Walze zu, wodurch in unerwünschter Weise die gleichen Schwierigkeiten wie im Fall eines geringen Flächenverhältnisses (weniger als 3 %) entstehen.

[0032] Nachstehend werden die Parameter beim Herstellungsverfahren zur Herstellung des Magnetlegierungsbandes mit dem vorstehend beschriebenen Oberflächenzustand erläutert. Wie vorstehend beschrieben, wird das Einfangen des Inertgases möglicherweise vorwiegend durch den viskosen Gasstrom hervorgerufen, der in der Nähe der Walze bei Drehung der Walze entsteht. Daher werden vorzugsweise Maßnahmen zur Unterdrückung eines derartigen viskosen Stroms ergriffen. Der Druck der Inertgasatmosphäre in der Kammer besitzt den größten Einfluss. Mit abnehmendem atmosphärischem Druck wird das Einfangen des Gases verringert, wobei auch das Flächenverhältnis der grubchenartigen Ausnehmungen abnimmt. Wenn jedoch der atmosphärische Druck übermäßig verringert wird, ergibt sich ein Flächenverhältnis unterhalb des erfindungsgemäßen Bereiches (3%), wodurch die magnetischen Eigenschaften beeinträchtigt werden und es zu Schwankungen bei der Herstellung von Legierungsbändern kommt. Da ferner der Vorgang in einem möglichst starken Vakuum durchgeführt wird, ergeben sich verschiedene Beschränkungen bezüglich der verwendeten Vorrichtung und es treten Schwierigkeiten in Bezug auf steigende Kosten der Apparatur auf. Zu weiteren Parametern, die einen Einfluss ausüben, gehören die Fläche der Öffnung, die Schmelztemperatur (Viskosität) und dergl.

Nachstehend wird die Erfindung ausführlich unter Bezugnahme auf Beispiele erläutert.

Beispiel 1

[0033] Nd-, Fe- und Co-Metalle mit einer Reinheit von jeweils 99,9% oder mehr und eine Fe-B-Legierung (B 19 Gew.-%) wurden abgewogen und unter Ar-Gas in einem Hochfrequenz-Induktionsschmelzofen geschmolzen und gegossen. Man erhielt einen Vorlegierungsblock in Form eines Rundstabes mit einem Durchmesser von 10 mm der Zusammensetzung $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{\text{Rest}}\text{CO}_5\text{B}_{55}$. Etwa 15 g Probe pro Charge wurden von dem Block abgeschnitten. Ein Legierungsband wurde mit der in **Fig. 1** dargestellten Vorrichtung erzeugt. Die einzelnen abgeschnittenen Proben wurde in ein Quarzrohr mit einer kreisförmigen Öffnung mit einem Durchmesser von 0,6

mm gegeben. Strom wurde durch eine Heizwendel geleitet, um die Probe in einer Ar-Atmosphäre zu schmelzen. Anschließend wurde die Legierungsschmelze auf eine mit einer Drehzahl von 2 000 U/min gedrehte Kupferwalze mit einem Durchmesser von 200 mm strahlförmig ausgestoßen, wodurch man ein Magnetlegierungsband erhielt. Bei der Herstellung des Legierungsbandes wurden der Druck der Ar-Gasatmosphäre und der Spritzdruck des Ar-Gases verändert. Es wurden Bänder von insgesamt 8 Chargen hergestellt.

[0034] Für auf diese Weise erhaltene Legierungsblätter von 8 Chargen wurde das Flächenverhältnis der grubchenartigen Ausnehmungen, die in der Walzenoberfläche vorlagen, durch Bildanalyse von SEM-Aufnahmen gemäß dem in der vorstehenden Ausführungsform beschriebenen Verfahren berechnet. Die magnetischen Eigenschaften der einzelnen Legierungsblätter wurden durch ein vibrierendes Probenmagnetometer (VSM) unter Anlegen eines maximalen Magnetfeldes von 1,44 MA/m in einem Zustand gemessen, bei dem die Längsrichtung des Bandes sich in Richtung des angelegten Magnetfeldes befand. Tabelle 1 zeigt die Messergebnisse für das Flächenverhältnis der grubchenartigen Ausnehmungen und für die magnetischen Eigenschaften der einzelnen Chargen.

Tabelle 1

Charge Nr.	Flächenverhältnis der grubchenartigen Ausnehmungen (%)		iHc (MA/m)	(BH) _{max} (kJ/m ³)
A1	2,3	Vergleichsbeispiel	0,64	38,4
A2	3,0	Erfindung	0,85	124,3
A3	7,8	Erfindung	0,79	140,5
A4	11,2	Erfindung	0,84	138,2
A5	19,8	Erfindung	0,78	135,9
A6	25,0	Erfindung	0,70	125,1
A7	27,2	Vergleichsbeispiel	0,35	81,1
A8	35,1	Vergleichsbeispiel	0,28	52,8

[0035] Diese Tabelle zeigt, dass sich hochwertige magnetische Eigenschaften in einem Bereich des Flächenverhältnisses von 3 bis 25% erzielen lassen und dass außerhalb dieses Bereiches die magnetischen Eigenschaften beeinträchtigt sind.

[0036] Mehrere Legierungsblätter wurden nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren unter Verwendung von Blöcken der in Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzungen mit einer Walzendrehzahl von 2 000 U/min hergestellt.

Tabelle 2

Zusammensetzung A	Nd ₁₂ Fe _{Rest} Co ₅ B _{5,5}
Zusammensetzung B	Nd _{4,5} Fe _{Rest} Co ₅ B _{5,5}
Zusammensetzung C	Nd _{8,5} Fe _{Rest} B _{5,5}

[0037] Die Legierungsblätter wurden jeweils mit einer Knetvorrichtung zu einem Pulver zermahlen. Das Pulver wurde sodann mit 1,8 Gew.-% Epoxyharz vermischt und unter einem Druck von 588 MPa (6 Tonnen/cm²) zu einem Verbundmagneten der Abmessungen 10 mm 0 × 7 mm t (Dicke) geformt. Die magnetischen Eigenschaften der auf diese Weise erhaltenen Verbundmagneten wurden mit einem aufzeichnenden Gleichstrom-Flussmessgerät bei einem maximal angelegten Magnetfeld von 2 MA/m gemessen. In Tabelle 3 sind die Flächenverhältnisse der grubchenartigen Ausnehmungen und die magnetischen Eigenschaften der einzelnen Legierungsblätter aufgeführt. Die erfindungsgemäßen Beispiele und die Vergleichsbeispiele unterscheiden sich im Flächenverhältnis.

Tabelle 3

Zusammensetzung	Charge Nr.		Flächenverhältnis (%)	iHc (MA/m)	(BH) _{max} (kJ/m ³)
Zusammensetzung A	BM-Aa	Erfindung	9,8	0,89	110,2
	BM-Ab	Erfindung	14,7	0,83	105,9
	BM-Ac	Vergleichsbeispiel	32,4	0,38	43,5
Zusammensetzung B	BM-Ba	Erfindung	4,8	0,39	78,3
	BM-Bb	Erfindung	20,4	0,35	72,6
	BM-Bc	Vergleichsbeispiel	2,6	0,18	10,3
	BM-Bd	Vergleichsbeispiel	26,7	0,09	20,4
Zusammensetzung C	BM-Ca	Erfindung	8,2	0,61	122,1
	BM-Cb	Erfindung	24,3	0,64	128,2
	BM-Cc	Vergleichsbeispiel	40,2	0,26	32,4

[0038] Diese Tabelle zeigt, dass hochwertige magnetische Eigenschaften mit einem Verbundmagneten erhalten werden, der unter Verwendung eines Legierungsbandes mit grubchenartigen Ausnehmungen mit einem Flächenverhältnis im erfindungsgemäßen Bereich hergestellt worden ist.

Beispiel 2

[0039] Ein Magnetlegierungsband wurde unter Verwendung einer Probe, die von einem Block mit der in Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzung C abgeschnitten worden war, hergestellt. Das Walzenmaterial und die Drehzahl entsprachen den Angaben in Beispiel 1. Die übrigen Bedingungen, einschließlich die Spritzbedingungen, die atmosphärischen Bedingungen und dergl., wurden abgeändert. Man erhielt Magnetlegierungsbander von insgesamt 6 Chargen. An den auf diese Weise erhaltenen Legierungsbandern wurde jeweils das Flächenverhältnis der grubchenartigen Ausnehmungen mit einer Fläche von 2 000 µm² oder mehr durch Bildanalyse gemessen.

[0040] Anschließend wurden die einzelnen Legierungsbander unter Bildung eines Magnetpulvers gemahlen. Das Pulver wurde sodann mit 1,8 Gew.-% Epoxyharz vermischt und unter einem Druck von 588 MPa (6 Tonnen/cm²) zu einem Verbundmagneten der Abmessungen 10 mm x 7 mm t geformt. Die magnetischen Eigenschaften der auf diese Weise erhaltenen Verbundmagneten wurden mit einem Gleichstrom-Abieseflussmessgerät bei Anlegen eines maximalen Magnetfeldes von 2 MA/m gemessen. Ferner wurde die Korrosionsbeständigkeit der einzelnen Magneten bei konstanter Temperatur und konstanter Luftfeuchtigkeit (60°C und 95% relative Luftfeuchtigkeit) nach 500-stündiger Behandlung gemessen. Das Auftreten von Rost auf den Oberflächen wurde visuell festgestellt.

[0041] In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Flächenverhältnisse der grubchenartigen Ausnehmungen mit einer Fläche von 2 000 µm² oder mehr, die magnetischen Eigenschaften und die Korrosionsbeständigkeit der einzelnen Legierungsbander aufgeführt. Was die Bewertung der Korrosionsbeständigkeit betrifft, so erhielt ein Magnet ohne Rost die Bewertung 0 und ein Magnet mit Rost die Bewertung x.

[0042] Tabelle 4

Charge Nr.	Flächenverhältnis (%)	iHc (MA/m)	(BH) _{max} (kJ/m ³)	Korrosionsbeständigkeit
BM-Ce	0	0,59	121,9	0
BM-Cf	1,2	0,63	125,1	0
BM-Cg	2,8	0,65	119,2	0
BM-Ch	5,0	0,55	120,7	0
BM-Ci	6,3	0,48	85,4	X
BM-Cj	10,2	0,24	51,3	X

Diese Tabelle zeigt, dass sich ein Verbundmagnet mit guter Korrosionsbeständigkeit und hochwertigen mag-

netischen Eigenschaften aus einem Legierungsband mit grübchenartigen Ausnehmungen, die jeweils eine Fläche von 2 000 μm^2 oder mehr aufweisen, bei einem Flächenverhältnis von 0 bis 5% erhalten lässt.

[0043] Beispiel 3 Ein Vorlegierungsblock in Form eines Rundstabs mit der Zusammensetzung (Zusammensetzung D) $\text{Nd}_{11}\text{Fe}_{\text{Rest}}\text{Co}_6\text{B}_{0,65}\text{SV}_{15}$ und einem Durchmesser von 10 mm wurde nach dem Verfahren von Beispiel 1 erhalten.

[0044] Eine Probe von etwa 15 g pro Charge wurde aus diesem Block erhalten und sodann in ein Quarzrohr mit einer kreisförmigen Öffnung von 0,6 mm \varnothing , die am Boden des Rohrs vorgesehen war, gebracht. Strom wurde durch eine Heizwendel geleitet, um die Probe in einer Ar-Atmosphäre zu schmelzen. Die erhaltene Schmelze wurde strahlförmig auf eine Kupferwalze mit einem Durchmesser von 200 mm und einer Drehzahl von 4 000 U/min ausgestoßen. Man erhielt ein Magnetlegierungsband. Bei der Herstellung des Legierungsbandes wurden die Spritzbedingungen und die atmosphärischen Bedingungen unter Erzielung von 8 Chargen an Legierungsbandern abgeändert. Für die auf diese Weise erhaltenen Bänder wurden gemäß dem vorstehend beschriebenen Verfahren das Verhältnis der durchschnittlichen Tiefe zur durchschnittlichen Dicke (d/t) gemessen.

[0045] Bei Röntgenbeugungsanalyse der Legierungsbander wurde festgestellt, dass es sich bei sämtlichen Beugungspeaks um breite Peaks handelte. Somit wurde bestätigt, dass die Struktur der einzelnen Legierungsbander teilweise amorph ist. Nach 10-minütiger Wärmebehandlung in Ar bei 650 °C wurden die magnetischen Eigenschaften dieser Bänder nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 gemessen.

[0046] In Tabelle 5 sind der d/t-Wert und die magnetischen Eigenschaften der einzelnen Legierungsbander aufgeführt.

Tabelle 5

Charge Nr.	d/t		iHc (MA/m)	(BH) _{max} (kJ/m ³)
D1	0,05	Vergleichsbeispiel	0,68	77,8
D2	0,10	Erfindung	0,81	133,2
D3	0,18	Erfindung	0,83	136,0
D4	0,28	Erfindung	0,79	131,5
D5	0,36	Erfindung	0,82	128,3
D6	0,50	Erfindung	0,72	125,1
D7	0,55	Vergleichsbeispiel	0,35	85,4
D8	0,64	Vergleichsbeispiel	0,28	41,9

[0047] Diese Tabelle zeigt, dass gute magnetische Eigenschaften mit einem Legierungsband mit einem d/t-Verhältnis von 0,1 bis 0,5 erzielbar sind.

[0048] Mehrere Legierungsbander wurden unter Verwendung von Blöcken der in Tabelle 6 angegebenen Zusammensetzungen mit einer Walzendrehzahl von 4 000 U/min hergestellt, wobei die Spritzbedingungen und die atmosphärischen Bedingungen abgeändert wurden. Das d/t-Verhältnis der einzelnen Bänder wurde gemessen.

Tabelle 6

Zusammensetzung E	$\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{\text{Rest}}\text{B}_{5,5}\text{Nb}_{1,0}$
Zusammensetzung F	$\text{Nd}_{9,0}\text{Fe}_{\text{Rest}}\text{B}_{6,0}\text{Co}_{1,0}$

[0049] Nach 10-minütiger Wärmebehandlung bei einer Temperatur über der Kristallisationstemperatur der einzelnen Zusammensetzungen wurden die einzelnen Bänder mit einer Knetvorrichtung unter Bildung eines Pulvers gemahlen. Das Pulver wurde sodann mit 1,8 Gew.-% Epoxyharz vermischt und unter einem Druck von 588 MPa (6 Tonnen/cm²) zu einem Verbundmagneten der Abmessungen 10 mm \varnothing × 7 mm t verpresst. Die magnetischen Eigenschaften der einzelnen Verbundmagneten wurden mit einem Gleichstrom-Ableseflussmessgerät bei Anlegen eines maximalen Magneffeldes von 2 MA/m gemessen. Ferner wurde die Korrosionsbeständigkeit der einzelnen Magneten bei einem 500-stündigen Test bei konstanter Temperatur und konstanter Feuchtigkeit (60°C und 95 relative Luftfeuchtigkeit) gemessen. Das Vorliegen von Rost auf der Oberflächen wurde visuell festgestellt.

[0050] In Tabelle 7 sind die Messergebnisse für das Flächenverhältnis (%), die magnetischen Eigenschaften

und die Korrosionsbeständigkeit der einzelnen Legierungsbänder aufgeführt. In der Tabelle wird bei der Bewertung der Korrosionsbeständigkeit ein Magnet ohne Rost mit 0 und ein Magnet mit Rost mit x bezeichnet. [0051] Tabelle 7

Zusammensetzung	Charge Nr.		Flächenverhältnis (%)	$(BH)_{max}$ (kJ/m ³)	Korrosionsbeständigkeit
Zusammensetzung E	BM-Ea	Erfindung	4,8	65,0	O
	BM-Eb	Erfindung	20,4	63,2	O
	BM-Ec	Vergleichsbeispiel	2,6	39,8	X
	BM-Ed	Vergleichsbeispiel	26,7	41,2	X
Zusammensetzung F	BM-Fa	Erfindung	8,2	120,7	O
	BM-Fb	Erfindung	24,3	118,3	O
	BM-Fc	Vergleichsbeispiel	40,2	50,1	X

Diese Tabelle zeigt, dass sich ein Verbundmagnet mit guter Korrosionsbeständigkeit und hochwertigen magnetischen Eigenschaften aus einem Legierungsbänder mit einem Flächenverhältnis (%) im erfindungsgemäßen Bereich erzielen lässt.

Patentansprüche

1. Magnetlegierungsband, erhalten durch Bestrahlen einer sich drehende Metallwalze mit einer R-TM-B-System-Legierungsschmelze unter rascher Erstarrung der Legierungsschmelze, wobei R ein Seltenelement, wie Nd oder Pr, bedeutet, und TM ein Übergangsmetall bedeutet und wobei das Legierungsband nach der Erstarrung grubchenartige Ausnehmungen aufweist, die auf der beim Erstarren die Walze berührenden Oberfläche des Bandes vorhanden sind, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Flächenverhältnis der grubchenartigen Ausnehmungen **3 bis 25%** beträgt.

2. Magnetlegierungsband nach Anspruch 1, bei dem das Flächenverhältnis der grubchenartigen Ausnehmungen, die eine Fläche von 2000 µm² oder mehr aufweisen, **0 bis 5%** beträgt.

3. Magnetlegierungsband nach Anspruch 1 oder 2, bei der das Verhältnis der durchschnittlichen Tiefe d der grubchenartigen Ausnehmungen zur durchschnittlichen Dicke t des Legierungsbandes (d/t-Verhältnis) **0,1 bis 0,5** beträgt.

4. Verwendung des Magnetlegierungsbandes nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung eines Harzverbundmagneten, umfassend das Mahlen des Magnetlegierungsbandes, in unverändertem Zustand oder nach Durchführung einer Wärmebehandlung, unter Bildung eines Pulvers; Vermischen des Pulvers mit einem Harz; und anschließendes Formen des Gemisches.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Fig. 1.

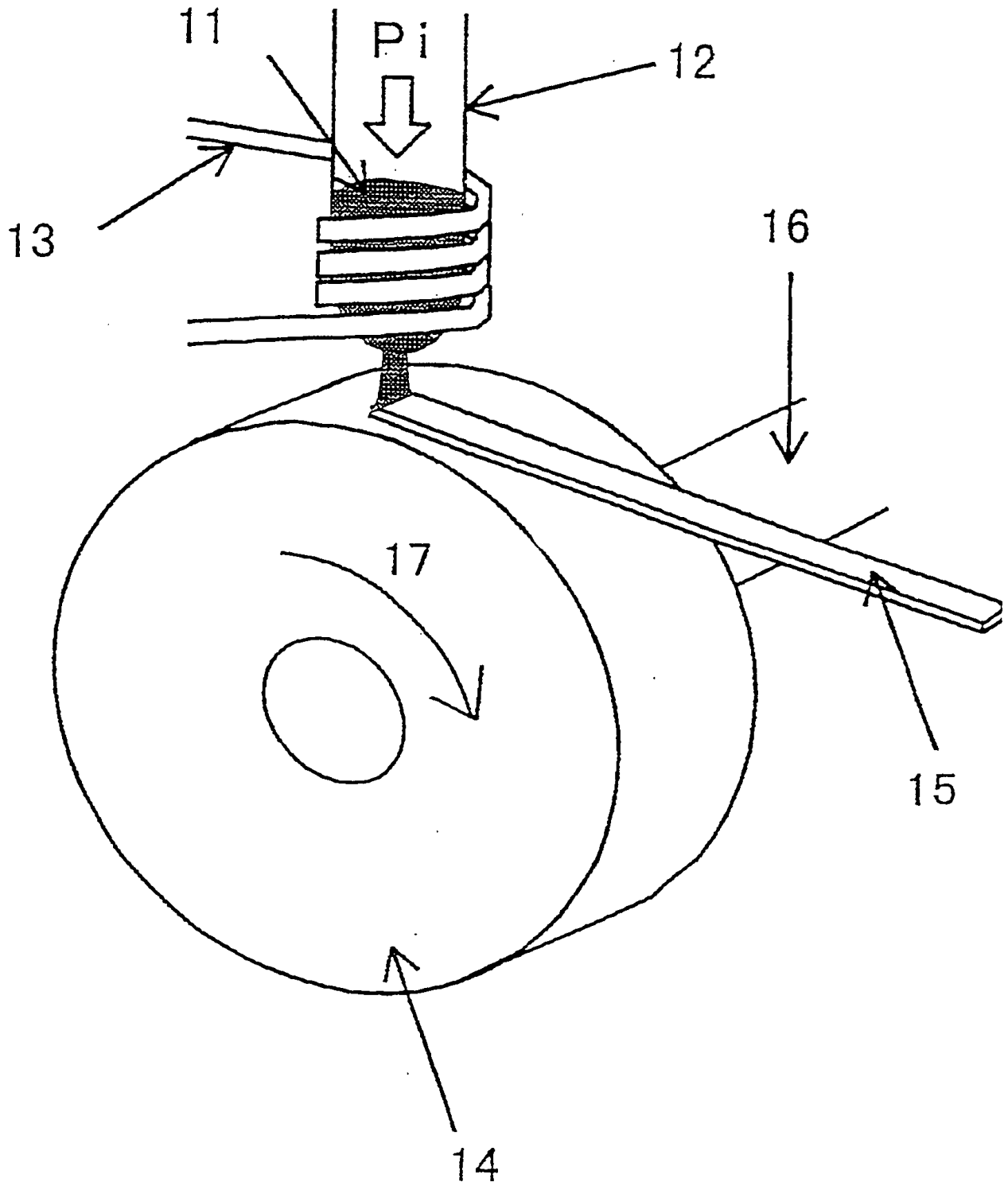


Fig. 2

