

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3763774号  
(P3763774)

(45) 発行日 平成18年4月5日(2006.4.5)

(24) 登録日 平成18年1月27日(2006.1.27)

(51) Int. Cl.	F I	
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 B
C 2 1 D 6/00 (2006.01)	B 2 2 D 11/06	3 6 O C
H O 1 F 1/053 (2006.01)	C 2 1 D 6/00	B
H O 1 F 1/08 (2006.01)	H O 1 F 1/04	H
請求項の数 3 (全 27 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2001-358767 (P2001-358767)	(73) 特許権者	000183417
(22) 出願日	平成13年11月26日(2001.11.26)		株式会社NEOMAX
(62) 分割の表示	特願2001-149065 (P2001-149065) の分割		大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号
原出願日	平成13年5月18日(2001.5.18)	(74) 代理人	100101683 弁理士 奥田 誠司
(65) 公開番号	特開2002-212686 (P2002-212686A)	(72) 発明者	金清 裕和
(43) 公開日	平成14年7月31日(2002.7.31)		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6月24日(2005.6.24)	(72) 発明者	三次 敏夫
(31) 優先権主張番号	特願2000-152234 (P2000-152234)		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
(32) 優先日	平成12年5月24日(2000.5.24)	(72) 発明者	広沢 哲
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		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2000-201999 (P2000-201999)		
(32) 優先日	平成12年7月4日(2000.7.4)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 鉄基希土類合金磁石用急冷合金、及び鉄基希土類合金磁石の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成式が  $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$  (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1種以上の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類金属元素、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) で表現され、組成比率 x、y、z および m が、それぞれ、

$$\begin{aligned} 10 < x & \leq 20 \text{ 原子\%、} \\ 6 & \leq y < 10 \text{ 原子\%、} \\ 0.5 & \leq z \leq 12 \text{ 原子\%、} \\ 0 & \leq m \leq 0.5 \text{ および} \end{aligned}$$

$$z/x \leq 0.1$$
 を満足し、

元素Mに対するTiの原子比率が70%以上であり、

$R_2Fe_{14}B$  型化合物相からなる硬磁性相と - Fe 相または硼化物相からなる軟磁性相とを含有し、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50nm以下の範囲内にあり、

前記硬磁性相は前記軟磁性相よりも大きく、硬磁性相である  $R_2Fe_{14}B$  型化合物相が体積比率で全体の60%以上存在する鉄基希土類合金ナノコンポジット磁石。

【請求項2】

平均結晶粒径50nm以下の  $R_2Fe_{14}B$  型化合物相が60体積%以上含まれる請求項

1 に記載の鉄基希土類合金ナノコンポジット磁石。

【請求項 3】

組成式が  $(\text{Fe}_{1-m}\text{T}_m)_{100-x-y-z}\text{Q}_x\text{R}_y\text{M}_z$  (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 1 種以上の元素、R は La および Ce を実質的に含まない 1 種以上の希土類金属元素、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) で表現され、組成比率 x、y、z および m が、それぞれ、

$10 < x \leq 20$  原子%、

$6 \leq y < 10$  原子%、

$0.5 \leq z \leq 12$  原子%、および

$0 \leq m \leq 0.5$  を満足し、

元素 M に対する Ti の原子比率が 70% 以上であり、

熱処理前における  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型化合物相が体積比率で全体の 60% 以上存在する鉄基希土類合金ナノコンポジット磁石用急冷合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種モータやアクチュエータに好適に使用される永久磁石の製造方法に関し、特に複数の強磁性相を有する鉄基希土類合金磁石の製造方法に關している。

【0002】

【従来の技術】

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、粉末冶金法によつて作製される Nd-Fe-B 系磁石や、液体急冷法によつて作製される Nd-Fe-B 系急冷磁石が高い残留磁束密度  $B_r$  を発揮することができる。前者の Nd-Fe-B 系磁石は、例えば特開昭 59-46008 号公報に開示されており、後者の Nd-Fe-B 系急冷磁石は例えば特開昭 60-9852 号公報に開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

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、液体急冷法によつて製造される Nd-Fe-B 系急冷磁石は、溶解工程 液体冷却工程 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、

10

20

30

40

50

ボンド磁石を形成する必要があるので、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、特開平1 - 7502号公報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一種の元素と、Ti、V、およびCrからなる群から選択された少なくとも一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 $H_c$ と耐食性とが向上するが、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。

#### 【0009】

Nd - Fe - B系磁石の場合、希土類元素の濃度が比較的に低い組成、すなわち、 $Nd_{3.8}Fe_{77.2}B_{1.9}$ （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（R. Coehoorn等、J. de Phys, C8,1998, 669~670頁）。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 $H_c$ 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（特開平3-261104号公報、米国特許4,836,868号、特開平7 - 122412号公報、国際出願の国際公開公報WO003/03403、W.C.Chan, et.al. "THE EFFECTS OF REFRACTORY METALS ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF  $-Fe/R_2Fe_{14}B$ -TYPE NANOCOMPOSITES", IEEE, Trans. Magn. No. 5, INTERMAG. 99, Kyongju, Korea pp.3265-3267, 1999）、必ずしも充分な「コスト当りの特性値」は得られていない。

#### 【0011】

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、高い保磁力（例えば $H_c$  480kA/m）を維持しながら、残留磁束密度 $B_r$  0.85Tを満足する優れた磁気特性を持つ鉄基合金磁石を安価に製造し得る永久磁石の製造方法を提供することにある。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明による鉄基希土類合金磁石は、組成式が $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$ （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1種以上の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類金属元素、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）で表現され、組成比率x、y、zおよびmが、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 $0 \leq m \leq 0.5$ を満足し、2種類以上の強磁性結晶相を含有し、硬磁性相の平均サイズが10nm以上200nm以下、軟磁性相の平均サイズが1nm以上100nm以下の範囲内にある。

#### 【0013】

ある好ましい実施形態において、組成比率x、y、zおよびmは、それぞれ、 $10 < x <$

10

20

30

40

50

17 at %、8 y 9.3 at %、0.5 z 6 at %を満足する。

【0014】

ある好ましい実施形態においては、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相、硼化物相、および  $-Fe$  相が同一の金属組織内に混在している。

【0015】

ある好ましい実施形態において、前記  $-Fe$  相および硼化物相の平均結晶粒径は1 nm以上50 nm以下である。

【0016】

ある好ましい実施形態において、前記硼化物相は、強磁性の鉄基硼化物を含んでいる。

【0017】

ある好ましい実施形態において、前記鉄基硼化物は、 $Fe_3B$ および/または $Fe_{23}B_6$ を含んでいる。

【0018】

ある好ましい実施形態においては、組成比率xおよびzが、 $z/x \geq 0.1$ を満足する。

【0019】

ある好ましい実施形態においては、前記Rの組成比率yが9.5原子%以下である。

【0020】

ある好ましい実施形態においては、前記Rの組成比率yが9.0原子%以下である。

【0021】

ある好ましい実施形態においては、厚さが10  $\mu m$ 以上300  $\mu m$ 以下の薄帯形状を有している。 20

【0022】

前記鉄基希土類合金磁石は粉末化されていてもよい。この場合、粉末粒子の平均粒径は30  $\mu m$ 以上250  $\mu m$ 以下であることが好ましい。

【0023】

ある好ましい実施形態においては、保磁力 $H_{cJ} \geq 480 kA/m$ 、残留磁束密度 $B_r \geq 0.7 T$ の硬磁気特性を有する磁石が得られる。

【0024】

更に好ましい実施形態では、残留磁束密度 $B_r \geq 0.85 T$ 、最大エネルギー積 $(BH)_{max} \geq 120 kJ/m^3$ 、固有保磁力 $H_{cJ} \geq 480 kA/m$ の硬磁気特性を有している磁石が得られる。 30

【0025】

本発明によるボンド磁石は、上記鉄基希土類合金磁石の粉末を含む磁石粉末を樹脂で成形したものである。

【0026】

本発明による鉄基希土類合金磁石用急冷合金は、組成式が $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$  ( $T$ 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1種以上の元素、 $R$ はLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類金属元素、 $M$ 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)で表現され、組成比率x、y、zおよびmが、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 $0 \leq m \leq 0.5$ を満足する。 40

【0027】

ある好ましい実施形態では、 $-Fe$ を実質的に含まず、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相及びアモルファス相を含む組織を有し、前記 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相が体積比率で全体の60%以上を占めている。

【0028】

ある好ましい実施形態では、 $10 < x < 17$  at %、 $8 \leq y \leq 9.3$  at %、および $0.5 \leq z \leq 6$  at %を満足し、平均粒径50 nm以下の $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相が60体積%以上含まれる。

## 【0029】

本発明による鉄基希土類合金磁石用急冷合金は、Fe、Q（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）、R（Rは希土類元素）、およびTiを含有する合金溶湯を冷却することによって作製され、アモルファス相を含み、熱処理によって - Fe 結晶相の成長開始より先に  $R_2Fe_{14}B$  型結晶構造を持つ化合物結晶相の成長を開始する組織を有している。

## 【0030】

本発明による鉄基希土類合金磁石の製造方法は、Fe、Q（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）、R（Rは希土類元素）、およびTiを含有する合金溶湯を作製する工程と、前記合金溶湯を冷却し、アモルファス相を含む凝固合金を作製する工程と、前記凝固合金を加熱することによって、 $R_2Fe_{14}B$  型結晶構造を持つ化合物結晶相の成長を開始させ、その後 - Fe 結晶相の成長を開始させる工程とを包含する。

10

## 【0031】

ある好ましい実施形態では、ストリップキャスト法を用いて前記合金溶湯を冷却する。

## 【0032】

本発明による鉄基希土類合金磁石の製造方法は、組成式が  $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$ （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1種以上の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類金属元素、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）で表現され、組成比率x、y、zおよびmが、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  $0 \leq m \leq 0.5$  を満足する合金の溶湯を作製する工程と、前記合金の溶湯を急冷することによって、 $R_2Fe_{14}B$  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冷却工程と、前記急冷合金を結晶化し、それによって2種類以上の強磁性結晶相を含有し、硬磁性相の平均サイズが10 nm以上200 nm以下、軟磁性相の平均サイズが1 nm以上100 nm以下の範囲内にある組織を形成する工程とを包含する。

20

## 【0033】

ある好ましい実施形態では、前記冷却工程において、体積比率で60%以上の $R_2Fe_{14}B$  型化合物相を含む急冷合金を作製する。

## 【0034】

ある好ましい実施形態において、前記冷却工程は、圧力30 kPa以上の雰囲気ガス中で前記合金の溶湯を急冷し、平均粒径50 nm以下の $R_2Fe_{14}B$  型化合物相を含む急冷合金を作製することを含む。

30

## 【0035】

ある好ましい実施形態において、前記冷却工程は、前記合金溶湯を回転する冷却ロールの表面に接触させ、過冷却液体状態にある合金を形成する工程と、前記過冷却状態にある合金が冷却ロールから離れた後、前記雰囲気ガスによって前記過冷却状態にある合金から熱を奪い、前記 $R_2Fe_{14}B$  型化合物相の成長を行なう工程とを包含する。

## 【0036】

ある好ましい実施形態では、前記急冷合金に対して結晶化熱処理を行ない、少なくとも $R_2Fe_{14}B$  型化合物相、 - Fe 相、および硼化物相を含む3種類以上の結晶相を含有する組織を形成し、前記 $R_2Fe_{14}B$  型化合物相の平均結晶粒径を20 nm以上150 nm以下、前記 - Fe 相および硼化物相の平均結晶粒径を1 nm以上50 nm以下とする工程を包含する。

40

## 【0037】

ある好ましい実施形態において、前記硼化物相は、強磁性の鉄基硼化物を含んでいる。

## 【0038】

ある好ましい実施形態において、前記鉄基硼化物は、 $Fe_3B$  および / または  $Fe_{23}B_6$  を含んでいる。

## 【0039】

50

ある好ましい実施形態では、ストリップキャスト法を用いて前記合金の溶湯を冷却する。

【0040】

本発明によるボンド磁石の製造方法は、上記いずれかの鉄基希土類合金磁石の製造方法によって作製された鉄基希土類合金磁石の粉末を用意する工程と、前記鉄基希土類合金磁石の粉末を用いてボンド磁石を作製する工程とを包含する。

【0041】

ある好ましい実施形態では、粉末の表面に表面処理が施されている。

【0042】

ある好ましい実施形態では、ボンド磁石に対して表面処理が施されている。

【0043】

10

【発明の実施の形態】

本発明の鉄基希土類合金磁石は、Tiを含有する希土類-鉄-硼素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。

【0044】

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い - 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、本発明を想到するに至った。

【0045】

20

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う。

【0046】

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Bに対する親和性が強く、鉄基硼化物の中に濃縮されやすいようである。鉄基硼化物内でTiとBが強く結合することにより、Ti添加は鉄基硼化物を安定化すると考えられる。

30

【0047】

本発明によれば、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 $Nd_2Fe_{14}B$ 相の体積比率が増加する。その結果、保磁力および磁化(残留磁束密度)が増加し、減磁曲線の角形性が向上する。

【0048】

以下、本発明の鉄基希土類合金磁石をより詳細に説明する。

【0049】

本発明の鉄基希土類合金磁石は、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1種以上の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類金属元素、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。

40

【0050】

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。

【0051】

本発明の鉄基希土類合金磁石は、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

50

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。

#### 【0052】

本発明の鉄基希土類合金磁石では、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。

#### 【0053】

本発明の鉄基希土類合金磁石は、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 1.5 T）や  $Fe_{23}B_6$ （飽和磁化 1.6 T）である。ここで、 $R_2Fe_{14}B$  の飽和磁化は約 1.6 T であり、 $-Fe$  の飽和磁化は 2.1 T である。

#### 【0054】

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 6 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、 $R_2Fe_{23}B_3$  の代わりに、 $R_2Fe_{14}B$ 、および、 $Fe_{23}B_6$  や  $Fe_3B$  などの鉄基硼化物を生成することができる。これらの鉄基硼化物は磁化向上に寄与する。

#### 【0055】

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。

#### 【0056】

また、このような Ti 添加効果は、B 濃度が 10 at% 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。

#### 【0057】

図 1 は、Ti が添加されていない Nd - Fe - B 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 at% の Nd を含有する試料のデータを示し、黒いバーは 8 ~ 10 at% 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 at% の Nd を含有する試料のデータを示し、黒いバーは 8 ~ 10 at% の Nd を含有する試料のデータを示している。

#### 【0058】

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、硼素が 10 at% を超えて多くなると、最大磁気エネルギー積  $(BH)_{max}$  が低下している。この低下の程度は、Nd の含有量が 10 ~ 14 at% の場合により大きい。このような傾向は従来から知られており、 $Nd_2Fe_{14}B$  相を主相とする永久磁石においては、硼素の量を 10 at% 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、硼素濃度は 5 ~ 9.5 at% の実施例を開示し、更に、硼素濃度の好ましい範囲として 4 at% 以上 12 at% 未満、より好ましい範囲として 4 at% 以上 10 at% 以下の範囲を教示している。

#### 【0059】

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、硼素が 10 at% 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 at% の場合に特に顕著である。

#### 【0060】

このように本発明によれば、B 濃度が 10 at% を超えると磁気特性が劣化するという従

10

20

30

40

50

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。

【0061】

次に、本発明による鉄基希土類合金磁石の製造方法を説明する。

【0062】

本発明の製造方法によれば、前記の組成を有す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 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相を全体の60体積%以上含む急冷合金を作製する。急冷合金中の $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の平均サイズは例えば80nm以下である。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。

【0063】

好ましい実施形態では、上記合金溶湯を圧力30kPa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。

【0064】

冷却ロールの回転周速度を適切に調節することにより、冷却ロールから離れる際の合金の状態を過冷却液体状態に制御することが可能であり、過冷却状態の合金は、冷却ロールから離れた後、雰囲気ガスによって抜熱され、結晶化される。

【0065】

図3を参照しながら、大気雰囲気ガスによる二次冷却効果を説明する。図3は、冷却過程開始からの経過時間(Time)と合金温度(Temperature)との関係を模式的に示すグラフである。グラフには、雰囲気ガス圧力が30kPaを超える相対的に高い場合における合金の冷却経路aと、雰囲気ガス圧力が30kPaを下回る相対的に低い場合における合金の冷却経路bとが示されており、併せて、 $\gamma$ -Fe相、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相、および $Fe_{23}B_6$ 相の析出領域が図示されている。ここで $T_m$ は合金の融点であり、 $T_g$ は合金のガラス転移温度である。

【0066】

図3からわかるように、雰囲気ガスの圧力が低い場合(冷却経路b)、雰囲気ガスによる大きな二次冷却効果を期待できないため、冷却ロールの回転速度を高くし、冷却ロールによる急冷(一次冷却)の速度を相対的に高くしている。合金は冷却ロールの表面から離れた後、雰囲気ガスによって相対的に遅い速度で冷却される(二次冷却)。冷却経路bの折れ曲がっているポイントが冷却ロールから合金の剥離した時点に相当している。

【0067】

一方、雰囲気ガスの圧力が相対的に高い場合(冷却経路a)、雰囲気ガスによる冷却(二次冷却)効果が強まり、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相が生成される領域を通過する時間が短縮される。このために、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相の成長が抑制され、微細な $Nd_2Fe_{14}B$ 相が得られるものと推定される。

【0068】

このように、30kPaを下回るように雰囲気ガス圧力を低くすると、急冷合金中に生成される $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の結晶粒径が粗大化するため、最終的に得られる磁石特性が劣化してしまうことになる。

【0069】

逆に、雰囲気ガスの圧力が常圧(大気圧)を超えて高くなり過ぎると、合金溶湯と冷却ロールとの間にまき込まれる雰囲気ガスの影響が大きくなり、冷却ロールによる十分な冷却が達成されなくなる。その結果、粗大な $\gamma$ -Feが析出し、良好な硬磁気特性が得られなくなる。

【0070】

本発明者の実験によれば、急冷時に雰囲気ガスの圧力は、30kPa以上でしかも常圧(101.3kPa)以下に制御することが好ましく、30kPa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40kPa以上60kPa以下である。

10

20

30

40

50



## 【0071】

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4メートル/秒(m/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 $R_2Fe_{14}B$ 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 $R_2Fe_{14}B$ 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。

## 【0072】

一方、ロール表面周速度が50m/秒より速くなると、急冷合金がほぼ完全な非晶質となり、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相がほとんど析出しない状態になる。そのため、結晶化熱処理では $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の粒成長が著しく、組織が不均一化してしまうため、磁気特性の向上が達成されない。

10

## 【0073】

実験によると、ロール表面周速度の更に好ましい範囲は5m/秒以上30m/秒以下であり、更に好ましい範囲は5m/秒以上20m/秒以下である。

## 【0074】

なお、本発明では、急冷合金中に粗大な $-Fe$ をほとんど析出させず、微細な $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相を有する組織、あるいは、微細な $R_2Fe_{14}B$ 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複合型永久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nm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。

20

## 【0075】

従来、本発明が対象とするような組成に類似する組成を有する合金溶湯を冷却して $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相を60体積%以上含むような急冷合金を作製しようとする、 $-Fe$ 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 $-Fe$ が粗大化してしまうという問題があった。 $-Fe$ などの軟磁性相が粗大化すると、磁石特性が大きく劣化し、到底実用に耐える永久磁石は得られない。

30

## 【0076】

特に本発明で用いる原料合金組成のように硼素の含有量が比較的多い場合、硼素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、従来技術によれば、合金溶湯の冷却速度を十分に低下させて $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の体積比率が60%を超えるような急凝固合金を作製しようとする、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相以外に $-Fe$ 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、 $-Fe$ 相の粗大化が進行し、磁石特性が大きく劣化してしまった。

## 【0077】

以上のことから、従来、ナノコンポジット磁石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。

40

## 【0078】

このため、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 $Nd_2Fe_{14}B$ 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(W.C.Chan, et.al. "THE EFFECTS OF R

50

EFRACTORY METALS ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF  $\alpha$ -Fe/ $R_2Fe_{14}B$ -TYPE NANOCOMPOSITES", IEEE, Trans. Magn. No. 5, INTERMAG. 99, Kyongju, Korea pp.3265-3267, 1999)。なお、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 $Nd_2Fe_{14}B$ 相および $\alpha$ -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( $R_2Fe_{23}B_3$ や $Fe_3B$ )の生成を抑制し、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相および $\alpha$ -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。

#### 【0079】

これに対し、本発明では、添加Tiの働きにより、急凝固工程で $\alpha$ -Fe相の析出を抑え、更には、結晶化熱処理工程における鉄基硼化物や $\alpha$ -Fe相などの軟磁性相の粗大化を抑制することができる。

#### 【0080】

本発明によれば、希土類元素量が比較的少ない(9.3at%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永久磁石を製造することができる。

#### 【0081】

前述のように、本発明による磁石の保磁力増加は、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相を冷却工程で優先的に析出・成長させ、それによって $Nd_2Fe_{14}B$ 相の体積比率を増加させながら、しかし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硼素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し、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を減少させたために得られたものと考えられる。

#### 【0082】

上述のようにして得られた急冷合金に対しては、必要に応じて、結晶化熱処理を行ない、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相、硼化物相、および $\alpha$ -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、 $R_2Fe_{14}B$ 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 $\alpha$ -Fe相の平均結晶粒径は1nm以上50nm以下となるように熱処理温度および時間を調節する。 $R_2Fe_{14}B$ 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 $\alpha$ -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。

#### 【0083】

最終的な磁石における $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の平均結晶粒径は $\alpha$ -Fe相の平均結晶粒径よりも大きい。図4は、この磁石の金属組織を模式に示している。図4からわかるように、相対的に大きな $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の間に微細な軟磁性相が分散して存在している。このように $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相の平均サイズが比較的大きい場合であっても、軟磁性相の平均サイズが十分に小さいため、各構成相が交換相互作用によって結合し、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。

#### 【0084】

本発明の製造方法による場合、前述のように硼化物が生成されやすい理由は、 $R_2Fe_{14}B$ 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硼素を過剰に含むこととなるため、この硼素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、熱処理前のアモルファス相に含まれる硼素と他の元素が結合して、磁化の低い化合物が生成されると、磁石全体として磁化が低下してしまう。

#### 【0085】

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

10

20

30

40

50

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、本発明で用いる原料合金の組成範囲のうち、硼素およびTiが比較的に少ない場合は、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硼素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。

#### 【0086】

以下、図5を参照しながら、この点をより詳細に説明する。

10

#### 【0087】

図5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、 $\gamma$ -Feが析出する温度よりも高い温度領域において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、 $\gamma$ -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、各構成相の交換結合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。

#### 【0088】

まず、Nb、Mo、Wを添加した場合を説明する。この場合、 $\gamma$ -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、ナノコンポジット磁石の構成は形成されていない。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 $\gamma$ -Fe相が析出する。この $\gamma$ -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

#### 【0089】

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、 $\gamma$ -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、 $\gamma$ -Fe相の成長が抑制される。

30

#### 【0090】

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。

#### 【0091】

このようにTiを添加した場合のみ、 $\gamma$ -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 $\gamma$ -Feに変態する $\gamma$ -Fe）の晶出を遅らせ、過冷却液体の生成を容易にする元素として硼素や炭素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 $\sim 10^5$  / 秒程度の比較的低い値にしても、 $\gamma$ -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重要である。

40

#### 【0092】

合金溶湯を急冷して原料合金を得る方法として、ノズル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（硼素）を10原子%以上添加する必要がある。このようにBを多く添加した場合は、

50

急冷合金に対して結晶化熱処理を行った後、非磁性のアモルファス相の他、粗大な  $\text{-Fe}$  や軟磁性相である  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$  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  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  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、本発明のように  $\text{Ti}$  を添加すると、上述した現象が観察されるため、予想外に磁化が向上する。

#### 【0093】

なお、急冷合金がアモルファス相を多く含む場合よりも、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相を多く含む状態にある方が、最終的な磁石特性は高いものが得やすい。急冷凝固合金中に占める  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  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、メスバウアースペクトル分光法で測定されたものである。

10

#### 【0094】

[組成の限定理由]

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。

#### 【0095】

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、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  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480kA/m未満の $H_{cJ}$ しか得られない。また、液体急冷法の中でも工程費用が比較的安いストリップ・キャスト法を採用できなくなり、永久磁石の価格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 $\text{-Fe}$  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。

20

#### 【0096】

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。

30

#### 【0097】

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 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型結晶構造を有する化合物相が十分に析出せず、480kA/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 $\text{-Fe}$  の存在量が低下する。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8原子%以上9.3原子%以下であり、最も好ましいRの範囲は8.3原子%以上9.0原子%以下である。

40

#### 【0098】

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。

#### 【0099】

金属元素Mの組成比率zが全体の0.5原子%未満になると、Ti添加の効果が十分に発

50

現しない。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0.5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。

#### 【0100】

また、Qの組成比率 $x$ が高いほど、Q（例えば硼素）を過剰に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。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。

10

#### 【0101】

なお、Tiは特に好ましい働きをするため、金属元素MはTiを必ず含むことが好ましい。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。

#### 【0102】

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%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。

20

#### 【0103】

次に、本発明の好ましい実施形態を説明する。

#### 【0104】

##### [液体急冷装置]

本実施形態では、例えば、図6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。

30

#### 【0105】

図6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6(a)は全体構成図であり、図6(b)は、一部の拡大図である。

#### 【0106】

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。

40

#### 【0107】

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。

#### 【0108】

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

50

れている。

【0109】

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。

【0110】

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。

10

【0111】

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とに応じて算出し、調節される。

【0112】

20

図6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。

【0113】

〔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6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。

【0114】

30

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。

【0115】

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。本発明では、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Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B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、最終的な磁石特性が劣化してしまうことになる。

40

【0116】

本実施形態では、ロール表面速度を10m/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、平均粒径80nm以下の微細なR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型化合物相を60体積%以上含む急冷合金を作製している。

【0117】

なお、本発明で用いる合金溶湯の急冷法は、上述の片ロール法に限定されず、双ロール法、ガスアトマイズ法、ノズルやオリフィスによる流量制御を行わない方法であるストリ

50

ップキャスト法、更には、ロール法とガスアトマイズ法とを組み合わせた冷却法などであってもよい。

#### 【0118】

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、 $10^2 \sim 10^5$  / 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、片ロール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、量産化に適した技術である。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。

10

#### 【0119】

##### [熱処理]

本実施形態では、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5 / 秒 $\sim$ 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。本発明によれば、熱処理の開始時点で既に微細なNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶相が全体の60体積%以上存在しているため、 $\alpha$ -Fe相や他の結晶相の粗大化が抑制され、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B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。

20

#### 【0120】

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<sub>r</sub>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。

#### 【0121】

本発明では、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Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>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石特性を発揮し得る。そのため、結晶化熱処理は本発明に必須の工程ではないが、これを行なうことが磁石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石特性を向上させることが可能である。

30

#### 【0122】

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。0.1kPa以下の真空中で熱処理を行っても良い。

#### 【0123】

熱処理前の急冷合金中には、R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型化合物相およびアモルファス相以外に、Fe<sub>3</sub>B相、Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>、およびR<sub>2</sub>Fe<sub>23</sub>B<sub>3</sub>相等の準安定相が含まれていても良い。その場合、熱処理によって、R<sub>2</sub>Fe<sub>23</sub>B<sub>3</sub>相は消失し、R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>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<sub>23</sub>B<sub>6</sub>)や $\alpha$ -Feを結晶成長させることができる。

40

#### 【0124】

本発明の場合、最終的に $\alpha$ -Feのような軟磁性相が存在していても、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。

#### 【0125】

熱処理後におけるR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型化合物相の平均結晶粒径は、単軸結晶粒径である300nm以下となる必要があり、20nm以上150nm以下であることが好ましく、20nm以上100nm以下であることが更に好ましい。これに対し、硼化物相や $\alpha$ -Fe相の

50

平均結晶粒径が50 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、高い保磁力を得られなくなる。以上のことから、硼化物相や $\gamma$ -Fe相などの軟磁性相の平均結晶粒径は1 nm以上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。

#### 【0126】

なお、熱処理前に急冷合金の薄帯を粗く切断または粉碎しておいてもよい。

#### 【0127】

熱処理後、得られた磁石を微粉碎し、磁石粉末（磁粉）を作製すれば、その磁粉から公知の工程によって種々のボンド磁石を製造することができる。ボンド磁石を作製する場合、鉄基希土類合金磁粉はエポキシ樹脂やナイロン樹脂と混合され、所望の形状に成形される。このとき、ナノコンポジット磁粉に他の種類の磁粉、例えばSm-Fe-N系磁粉やハードフェライト磁粉を混合してもよい。

10

#### 【0128】

上述のボンド磁石を用いてモータやアクチュエータなどの各種の回転機を製造することができる。

#### 【0129】

本発明の磁石粉末を射出成形ボンド磁石用に用いる場合は、平均粒度が200  $\mu$ m以下になるように粉碎することが好ましく、より好ましい粉末の平均粒径は30  $\mu$ m以上150  $\mu$ m以下である。また、圧縮成形ボンド磁石用に用いる場合は、粒度が300  $\mu$ m以下になるように粉碎することが好ましく、より好ましい粉末の平均粒径は30  $\mu$ m以上250  $\mu$ m以下である。さらに好ましくは、粒径分布に2つのピークを持ち、平均粒径が50  $\mu$ m以上200  $\mu$ m以下にある。

20

#### 【0130】

なお、粉末の表面にカップリング処理や化成処理、鍍金などの表面処理を施すことにより、成形方法を問わずボンド磁石成形時の成形性や得られるボンド磁石の耐食性および耐熱性を改善できる。また、成形後のボンド磁石表面に樹脂塗装や化成処理、鍍金などの表面処理を施した場合も、粉末の表面処理と同様にボンド磁石の耐食性および耐熱性を改善できる。

#### 【0131】

30

#### 【実施例】

まず、Qの組成比率xおよびMの組成比率zが、それぞれ $10 < x < 15$ 原子%および $0.1 < z < 10$ 原子%を満足する実施例と比較例について説明する。

#### 【0132】

表1に示す組成を有する試料(N o . 1 ~ N o . 12)の各々について、純度99.5%以上のB、C、Fe、Co、Ti、Nd、Pr、Tb、およびDyの材料を用いて総量が30グラム)となるように秤量し、石英るつぼ内に投入した。ここで、試料N o . 1 ~ N o . 8は本発明の実施例に相当し、試料N o . 9 ~ N o . 12は比較例に相当する。

#### 【0133】

#### 【表1】

40



		組成(at%)				ロール速度	熱処理温度
		Fe	Q	R	M	m/秒	℃
実施例	1	Fe 79	B 11	Nd 9	Ti 1	20.0	660
	2	Fe 78.7	B 10.3	Nd 9	Ti 2	12.0	700
	3	Fe 76.7	B 10.3	Nd 9	Ti 4	9.0	760
	4	Fe 69+Co 3	B 14	Nd 3+Pr 3	Ti 6	9.0	740
	5	Fe 68+Co 3.5	B 7+C 4	Nd 9.5	Ti 8	7.0	780
	6	Fe 78.7	B 10.3	Nd 8+Dy 1	Ti 2	12.0	720
	7	Fe 78.7	B 5+C 5.3	Nd 8+Tb 1	Ti 2	12.0	720
	8	Fe 65.7+Co 10	B 10.3	Nd 9	Ti 5	8.0	720
比較例	9	Fe 81	B 12	Nd 7	—	30.0	660
	10	Fe 80	B 14	Nd 6	—	20.0	680
	11	Fe 80.7	B 10.3	Nd 9	—	25.0	660
	12	Fe 76.7	B 10.3	Nd 11	Ti 2	12.0	710

10

## 【0134】

表1において、例えば「Q」と表示している欄の「B 7 + C 4」は7原子%のB（ボロン）と4原子%のC（炭素）を添加したことを示し、「R」と表示している欄の「Nd 3 + Pr 3」は3原子%のNdと3原子%のPrを添加したことを示している。

20

## 【0135】

溶湯作製に用いた石英るつぼは、底部に直径0.8mm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1.33kPa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、溶湯温度を1500℃に設定した。

## 【0136】

合金溶湯の湯面を26.7kPaのArガスで加圧することによって、オリフィスの下方0.7mmの位置にある銅製ロールの外周面に対して溶湯を噴出させた。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带状に長く伸びたりボン（幅：2～3mm、厚さ：20～50μm）の形態を持つことになる。

30

## 【0137】

本実施例で採用する回転ロール法（単ロール法）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。この溶湯流下量は、オリフィス径（断面積）と溶湯圧力とに依存する。本実施例では、オリフィスを直径0.8mm、溶湯圧力を26.7kPa、流下レートを約0.5～1kg/分とした。

40

## 【0138】

ロール周速度は表1の通りとした。

## 【0139】

次に、No.1～No.12の急冷合金をArガス中で熱処理した。具体的には、表1の最右欄に示す熱処理温度で各急冷合金を6分間保持した後、室温まで冷却した。その後、振動型磁力計を用いて各試料の磁気特性を測定した。下記の表2は、この測定結果を示している。

## 【0140】

## 【表2】

		磁 気 特 性		
		B <sub>r</sub> (T)	H <sub>c</sub> J (kA/m)	(BH) <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )
実 施 例	1	0.86	490	94
	2	0.85	605	118
	3	0.85	695	111
	4	0.88	520	102
	5	0.84	740	106
	6	0.84	658	101
	7	0.83	682	98
	8	0.87	730	125
比 較 例	9	0.80	22	4
	10	0.69	8	-
	11	0.86	479	80
	12	0.74	955	88

10

20

## 【0141】

表2からわかるように、実施例の磁気特性は、比較例の磁気特性に比較して極めて優れたものであった。また、Tiを添加した場合でも、希土類元素R(Nd)の組成比率yが6  
y < 10原子%の範囲を外れると、組織の均一微細化というTi添加効果が十分に発揮されず、残留磁束密度B<sub>r</sub>の低下が顕著に生じた。

## 【0142】

図7は、No. 2およびNo. 3の試料(実施例)とNo. 11の試料(比較例)の減磁曲線を示している。図7のグラフの縦軸は磁化を示し、横軸は減磁界の強度を示している。図7からわかるように、実施例の減磁曲線の角形性は比較例の角形性に比較して極めて良好である。比較例の場合、結晶粒径が大きいために角形性が劣化したものと考えられる。

30

## 【0143】

次に、実施例の各試料について、その構成相をCu-K $\alpha$ の特性X線で調査した。その結果、R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相に加え、Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>相および $\gamma$ -Fe相の存在が確認された。一方、No. 9およびNo. 10の試料(比較例)の場合、硬磁性であるR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型化合物相は確認されず、軟磁性相であるR<sub>2</sub>Fe<sub>23</sub>B<sub>3</sub>と $\gamma$ -Feとからなる組織が形成されていることがわかった。また、No. 11の試料(比較例)では、硬磁性相であるR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相と軟磁性相である $\gamma$ -Feとからなる混合組織が形成されていたが、強磁性の鉄基硼化物を確認することはできなかった。

## 【0144】

40

図8は、No. 2およびNo. 3の試料(実施例)とNo. 11の試料(比較例)の熱処理後におけるX線回折パターンを示している。図8のグラフの縦軸は回折強度、横軸は回折角度を示している。

## 【0145】

図8からわかるように、実施例では、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相、 $\gamma$ -Fe相、およびFe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>相から構成された金属組織が形成された。これに対して、比較例では、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相および $\gamma$ -Fe相しか観察されず、合金組織中でBが過剰に存在していると考えられる。

## 【0146】

なお、No. 1~No. 8の各試料について、熱処理後の金属組織を透過型電子顕微鏡により調査した結果、何れの試料も平均結晶粒径10nm~25nm以下のナノ結晶組織を

50

有していた。また、No. 2の試料をアトムプローブにより分析したところ、Tiの一部は各構成相中のFeと置換していたが、Tiの大部分は粒界に存在していた。

【0147】

次に、Qの組成比率xおよびMの組成比率zが、それぞれ15 x 20原子%および3.0 < z < 12原子%を満足する実施例と、満足しない参考例について説明する。

【0148】

表3に示す組成を有する試料(No. 13~No. 19)の各々について、純度99.5%以上のB、C、Fe、Co、Ti、およびNdの材料を用いて総量が30g(グラム)となるように秤量し、石英るつぼ内に投入した。

【0149】

【表3】

		組成(at%)				冷却速度	熱処理温度
		Fe	Q	R	M	m/秒	℃
実施例	13	Fe 68.5	B 15	Nd 8.5	Ti 8	20	680
	14	Fe 70.0+Co 2.5	B 15	Nd 8.5	Ti 4	20	680
	15	Fe 71.5	B 14+C 1	Nd 8.5	Ti 5	12	700
	16	Fe 66.5	B 15	Nd 8.5	Ti 10	25	720
参考例	17	Fe 76.5	B 15	Nd 8.5	—	30	760
	18	Fe 74.5	B 15	Nd 8.5	Ti 2	15	780
	19	Fe 75.5	B 15	Nd 6.5	Ti 3	20	780

【0150】

表3において、例えば「M」と表示している欄の「Ti 8」は8原子%のTiを添加したことを示し、「—」の表示はTiを添加していないことを示している。

【0151】

試料No. 13~19についても、前述の試料No. 1~12に対する条件と同様の方法で急凝固工程を実行した。

【0152】

こうして得た急冷合金の組織をCuK $\alpha$ の特性X線によって調べたところ、いずれの試料もアモルファス合金であった。急冷合金がアモルファスであった理由は、合金中のB濃度が比較的高く、非晶質化しやすかったためである。

【0153】

次に、No. 12~No. 19の急冷合金をArガス中で熱処理した。具体的には、表3の最右欄に示す熱処理温度で各急冷合金を6分間保持した後、室温まで冷却した。その後、振動型磁力計を用いて各試料の磁気特性を測定した。下記の表4は、この測定結果を示している。

【0154】

【表4】

10

20

30

40

	磁 気 特 性		
	B <sub>r</sub> (T)	H <sub>cJ</sub> (kA/m)	(BH) <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )
13	0.83	957	111
14	0.79	906	105
15	0.82	826	104
16	0.70	1073	78
17	0.63	197	28
18	0.71	462	56
19	1.0	30	12

10

## 【0155】

表4からわかるように、No. 13～16の試料の磁気特性は、No. 17～19の試料（参考例）の磁気特性に比較して優れたものであった。

## 【0156】

図9は、No. 13およびNo. 17の試料の減磁曲線を示している。図9のグラフの縦軸は磁化を示し、横軸は減磁界の強度を示している。図9からわかるように、No. 13の試料の減磁曲線の角形性はNo. 17の試料の角形性に比較して極めて良好である。

20

## 【0157】

図10および図11は、それぞれ、No. 13およびNo. 17の試料の熱処理前後におけるX線回折パターンを示している。

## 【0158】

図10からわかるように、Tiを添加した例の場合、熱処理前（as-spun）における合金では結晶性を示す回折ピークは観察されないが、660℃で6分間の熱処理を行なった後には、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶構造を持つ化合物相の生成を示す回折ピークが観察されている。このとき、-Fe相の回折ピークも観察されているが、その強度は大きくない。熱処理温度が780℃の場合は、-Fe相の回折ピークの強度が相対的に増加しており、-Fe相の結晶化温度がNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>Bの結晶化温度よりも高いことが推定される。

30

## 【0159】

これに対し、Tiを添加していない場合、図11に示されるように、600℃で6分間の熱処理を行なった後、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型結晶構造を持つ化合物相の生成を示す回折ピークは観察されず、-Fe相の回折ピークが明確に観察された。このことは、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の結晶化よりも先に-Fe相が析出・成長していることを示している。熱処理温度が780℃の場合、-Fe相の回折ピークの強度が非常に強くなり、-Fe相の粗大化が生じている。

40

## 【0160】

このように、Qの組成比率xが15原子%以上である場合は、Mの組成比率zを3.0より多くすることが好ましい。

## 【0161】

次に、Nd<sub>9</sub>Fe<sub>78.7</sub>B<sub>10.3</sub>Ti<sub>2</sub>（at%）の組成を有する合金について、急冷雰囲気圧やロール表面速度を変えた溶湯の冷却を行なった。

## 【0162】

溶湯作製に用いた石英るつぼは、底部に直径0.8mm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1.33kPaのアルゴン雰囲気下において高周波

50

加熱法を用いて行った。本実施例では、溶湯温度を1500に設定した。

【0163】

合金溶湯の湯面を26.7kPaのArガスで加圧することによって、オリフィスの下方0.7mmの位置にある銅製ロールの外周面に対して溶湯を流下させた。他の条件は前述した実施例の場合とほぼ同様である。

【0164】

本実施例では、下記表5に示すよう急冷雰囲気圧力、ロール表面速度、および熱処理温度を変化させた。

【0165】

【表5】

試料	急冷雰囲気圧 (kPa)	ロール表面速度 (m/秒)	熱処理温度 (°C)
20	40.0	10.0	620
21	35.0	15.0	640
22	40.0	20.0	650
23	80.0	23.0	660
24	60.0	12.0	640
25	40.0	28.0	690
26	10.0	15.0	680
27	40.0	35.0	700
28	40.0	5.0	600

【0166】

上記の液体急冷法によって作製された急冷合金の組織をCu-K $\alpha$ の特性X線によって調べた。No.20～25の試料では、いずれも、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相が全体の60体積%以上は含まれていることをTEM(透過型電子顕微鏡)により確認した。また、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相以外に、 $\delta$ -Fe相およびFe<sub>23</sub>B<sub>3</sub>の存在も観察された。図12はNo.21の試料のX線回折パターンを示している。図12中、「as-spun」と記載されているプロファイルが結晶化熱処理前の急冷合金のX線回折パターンである。また、図12には、後述する結晶化熱処理後のX線回折パターンも示されている。

【0167】

No.26の試料ではNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相、 $\delta$ -Fe相、およびFe<sub>23</sub>B<sub>3</sub>相による回折ピークが確認されたが、No.27の試料ではハローパターンのみが観察され、試料No.28では $\delta$ -Fe相による強い回折ピークとNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相による僅かの回折ピークが観察された。なお、試料No.26の場合、非晶質相が多く存在していた。

【0168】

次に、No.20～No.26の急冷合金をArガス中で熱処理した。具体的には、上記表5の最右欄に示す熱処理温度で各急冷合金を6分間保持した後、室温まで冷却した。その後、振動型磁力計を用いて各試料の磁気特性を測定した。下記の表6は、この測定結果を示している。

【0169】

【表6】

10

20

30

40

試料	磁 気 特 性		
	$B_r$ (T)	$H_{cj}$ (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m <sup>3</sup> )
20	0.89	705	124
21	0.94	650	130
22	0.95	600	126
23	0.88	683	124
24	0.90	670	125
25	0.87	588	120
26	0.83	780	114
27	0.81	754	103
28	0.64	334	38

10

## 【0170】

表6からわかるように、No. 20～25の試料では、残留磁束密度 $B_r$  0.85 T、固有保磁力 $H_{cj}$  480 kA/m、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$  120 kJ/m<sup>3</sup>の優れた硬磁気特性が得られた。

20

## 【0171】

図13は、No. 21の試料とNo. 26の試料の減磁曲線を示している。図13のグラフの縦軸は磁化を示し、横軸は減磁界の強度を示している。図13からわかるように、No. 21の試料の減磁曲線の角形性はNo. 26の試料の角形性に比較して極めて良好である。No. 26の試料の場合、結晶粒径が大きいために角形性が劣化しているものと考えられる。

## 【0172】

次に、熱処理後における実施例の各試料について、Cu-K $\alpha$ の特性X線を用いて構成相を調査し、TEMを用いて結晶サイズを測定した。その結果、 $R_2Fe_{14}B$ 相の平均結晶粒径は20～100 nmの範囲にあり、 $\alpha$ -Fe相および鉄基ホウ化物相の平均結晶粒径は10～50 nmの範囲にあった。

30

## 【0173】

一方、No. 26およびNo. 28の試料の場合、熱処理の前後で構成相の種類に差は生じなかったが、試料No. 27の場合、 $R_2Fe_{14}B$ 型化合物相に加え、 $\alpha$ -Fe相および $Fe_{23}B_6$ の析出・成長が確認された。

## 【0174】

以上のことから、急冷雰囲気圧は30 kPa以上にすることが好ましく、また、急冷雰囲気圧を30 kPa以上にする場合はロール表面速度を10 m/秒以上30 m/秒以下にすることが好ましい。

## 【0175】

40

## 【発明の効果】

本発明によれば、Tiを添加した合金溶湯の急冷を行なうことにより、磁石に必要な希土類元素の量を低減しながら保磁力および磁化が十分に高く優れた磁気特性を発揮する永久磁石が得られる。

## 【0176】

また、本発明によれば、Tiを添加することにより、液体急冷法を用いて急冷合金を作製する際に、冷却速度を低下させても、液体冷却工程時の $\alpha$ -Fe相の析出が抑制される。したがって、ストリップキャスト法のように比較的冷却速度が遅く、量産化に適した液体急冷法を用いることが可能になるため、製造コストの低減に極めて有効である。

## 【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 at % の Nd を含有する試料のデータを示し、黒いバーは 8 ~ 10 at % 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 at % の Nd を含有する試料のデータを示し、黒いバーは 8 ~ 10 at % の Nd を含有する試料のデータを示している。

【図 3】大気雰囲気ガスによる二次冷却効果を示す図である。横軸は冷却過程開始からの経過時間 (Time) を示し、縦軸は冷却されつつある合金の温度 (Temperature) を示している。 10

【図 4】本発明による磁石における  $R_2Fe_{14}B$  型化合物相と (Fe、Ti) - B 相を示す模式図である。

【図 5】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 6】(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 7】No. 2 および No. 3 の試料 (実施例) と No. 11 の試料 (比較例) の減磁曲線を示すグラフである。 20

【図 8】No. 2 および No. 3 の試料と No. 11 の試料の熱処理後における X 線回折パターンを示すグラフである。

【図 9】No. 14 および No. 19 の試料の減磁曲線を示すグラフである。

【図 10】No. 14 の熱処理前後における X 線回折パターンを示すグラフである。

【図 11】No. 19 の試料の熱処理前後における X 線回折パターンを示すグラフである。

【図 12】No. 21 の試料の急冷合金 (結晶化熱処理前) における X 線回折パターンと、結晶化熱処理 (640 °C 6 分) 後における X 線回折パターンを示すグラフである。縦軸は回折ピークの強度 (Intensity)、横軸は回折角度である。

【図 13】No. 21 の試料と No. 26 の試料の減磁曲線を示すグラフである。 30

#### 【符号の説明】

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

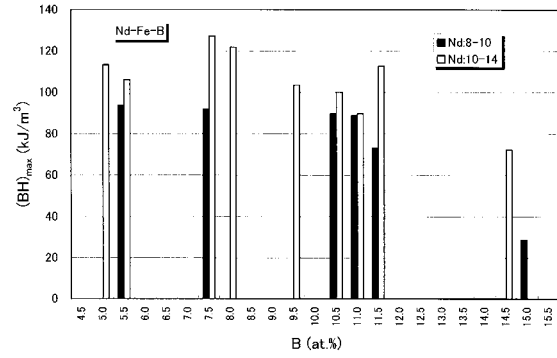
6 ロート

7 回転冷却ロール 40

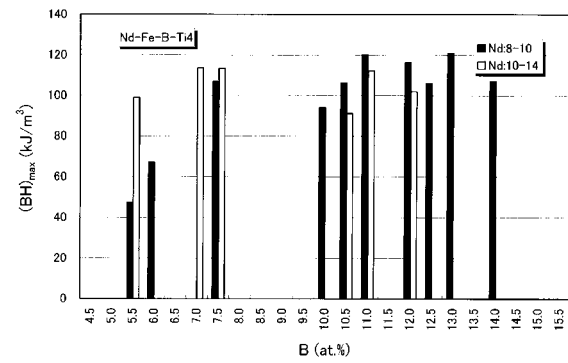
2 1 溶湯

2 2 合金薄帯

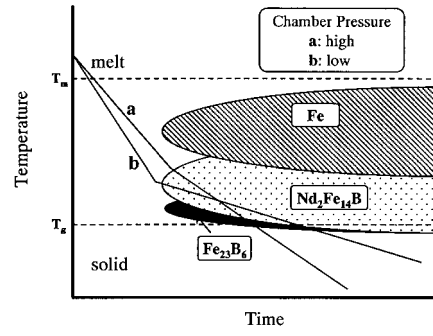
【図 1】



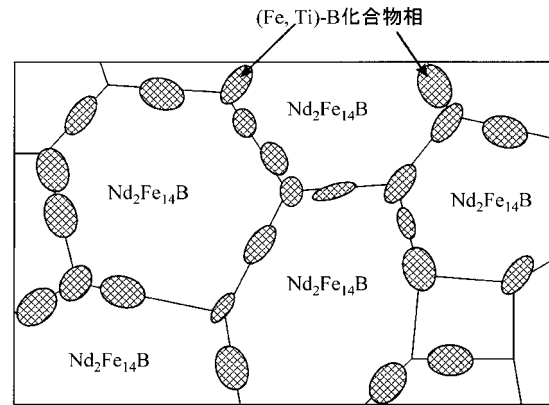
【図 2】



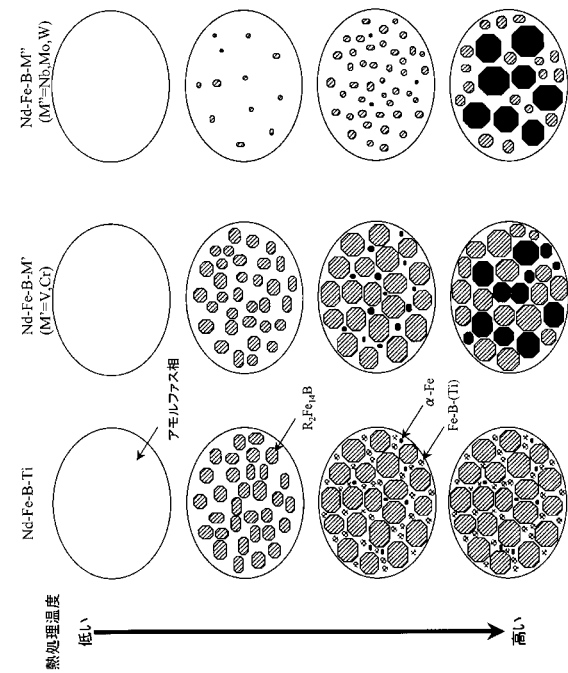
【図 3】



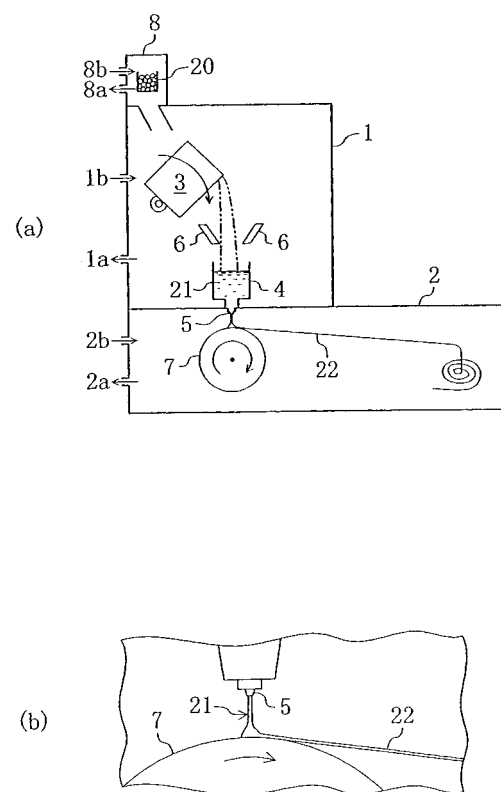
【図 4】



【図 5】

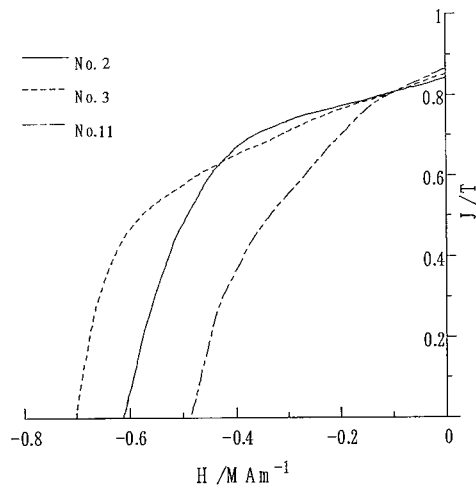


【図 6】

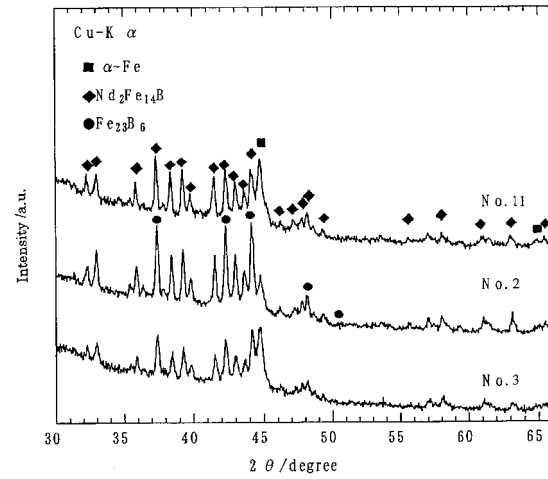




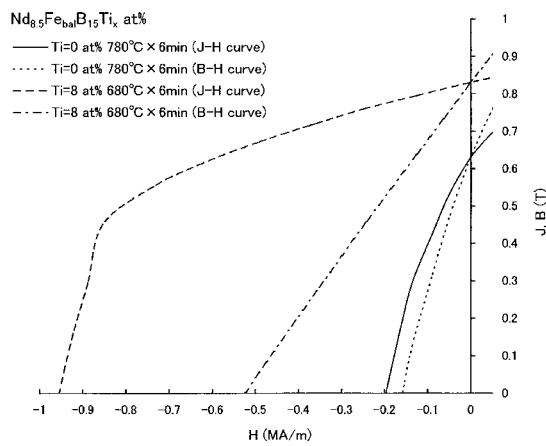
【 図 7 】



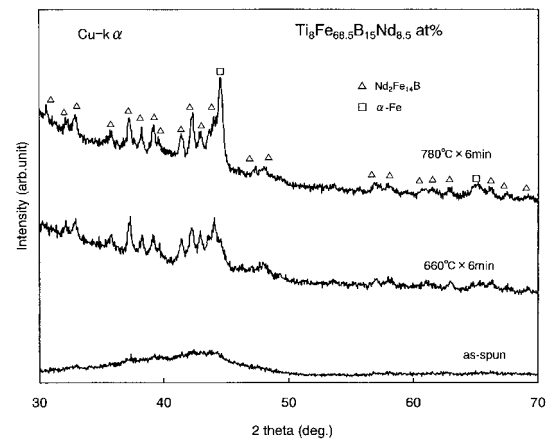
【 図 8 】



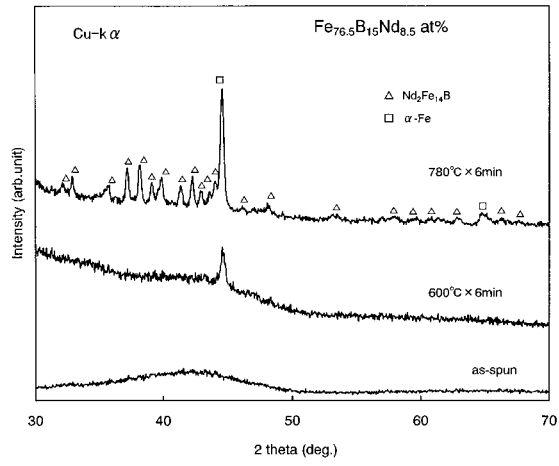
【 図 9 】



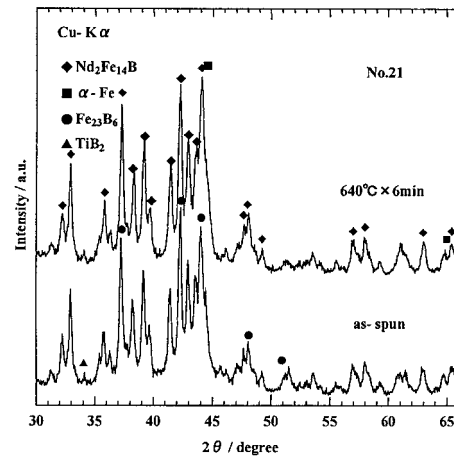
【 図 10 】



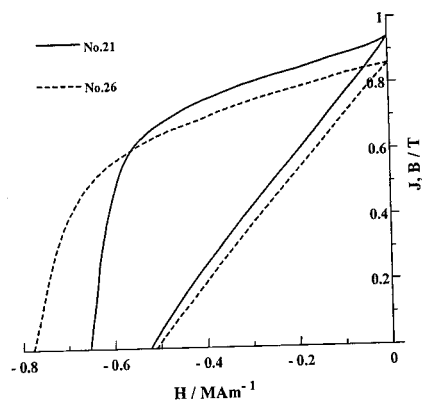
【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 F 1/08 A

(31)優先権主張番号 特願2000-224519(P2000-224519)  
(32)優先日 平成12年7月25日(2000.7.25)  
(33)優先権主張国 日本国(JP)  
(31)優先権主張番号 特願2000-291485(P2000-291485)  
(32)優先日 平成12年9月26日(2000.9.26)  
(33)優先権主張国 日本国(JP)

## 早期審査対象出願

(72)発明者 重本 恭孝  
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  
(72)発明者 汐谷 裕介  
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 菊地 聖子

(56)参考文献 特開平08-162312(JP,A)  
特開平02-298003(JP,A)  
特開平11-293418(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)  
C22C 38/00  
H01F 1/00- 1/117  
H01F 1/40