

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3602120号
(P3602120)

(45) 発行日 平成16年12月15日(2004.12.15)

(24) 登録日 平成16年10月1日(2004.10.1)

(51) Int.Cl.⁷

F I

B 2 2 D 11/06

B 2 2 D 11/06 3 6 0 B

B 2 2 D 11/00

B 2 2 D 11/00 D

B 2 2 D 11/106

B 2 2 D 11/106 B

C 2 2 C 38/00

C 2 2 C 38/00 3 0 3 D

H 0 1 F 1/053

H 0 1 F 1/04 H

請求項の数 10 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2003-44511 (P2003-44511)
 (22) 出願日 平成15年2月21日(2003.2.21)
 (65) 公開番号 特開2004-122230 (P2004-122230A)
 (43) 公開日 平成16年4月22日(2004.4.22)
 審査請求日 平成16年2月26日(2004.2.26)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-230802 (P2002-230802)
 (32) 優先日 平成14年8月8日(2002.8.8)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(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 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 中澤 登

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノコンポジット磁石用急冷合金の製造方法

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

10 x 35 原子%、

2 y 10 原子%、

0 z 10 原子%、および

0 m 0.5

を満足する合金の溶湯を用意する工程と、

回転する冷却ロールの表面に対して前記溶湯を接触させ、それによってアモルファス相の体積比率が50%を下回る急冷合金を作製する冷却工程と、

を含み、

前記冷却工程は、案内面が水平方向に対して5°以上70°以下の角度を形成して傾斜した案内手段上に前記溶湯を供給し、前記案内面上を流れてきた溶湯を長さが0.5mm以上50mm以下である管状孔を介して、前記冷却ロールとの接触領域に供給する工程を含み、

前記冷却工程は、各管状孔の開口面積が 0.02 cm^2 以上 0.5 cm^2 以下である複数の管状孔を介して前記溶湯を複数条の流れに分離した後、前記冷却ロールに接触させることにより、アモルファス相の体積比率が50%を下回る急冷合金を作製することを特徴とするナノコンポジット磁石用急冷合金の製造方法。

【請求項2】

前記溶湯が前記冷却ロールの表面に接触し始める位置と前記冷却ロールの回転軸とを結ぶ直線が鉛直方向に対して形成する角度が、前記冷却ロールの回転方向と反対の方向へ 0° 以上 80° 以下となるように設定されている請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

前記管状孔の先端と前記冷却ロールの表面との間隔は 1 mm 以上 50 mm 以下である請求項1または2に記載の製造方法。 10

【請求項4】

前記管状孔の入り口における開口部の中央から前記冷却ロールの回転軸におろした垂線に対して、前記管状孔から出た直後における溶湯の流れ方向が形成する角度を規定し、前記溶湯の流れ方向が前記冷却ロールの回転方向と反対の側に向いているときの前記角度を正とし、前記溶湯の流れ方向が前記冷却ロールの回転方向の側に向いているときの前記角度を負とした場合において、前記角度が -20° 以上 40° 以下の範囲に設定されている請求項1から3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】

前記案内手段は、前記管状孔が設けられた部材を着脱可能に支持する構造を有している請求項1から4のいずれかに記載の製造方法。 20

【請求項6】

前記急冷合金の作製は、減圧雰囲気ガス中で行う請求項1に記載の製造方法。

【請求項7】

前記雰囲気ガスの圧力は、 0.13 kPa 以上 100 kPa 以下に調節されている請求項6に記載の製造方法。

【請求項8】

請求項1から7のいずれかに記載の製造方法によって作製されたナノコンポジット磁石用急冷合金を用意する工程と、

前記ナノコンポジット磁石用急冷合金を粉砕する工程と、 30
とを含むナノコンポジット磁石粉末の製造方法。

【請求項9】

前記粉砕工程の前および/または後に、結晶化熱処理を行う請求項8に記載のナノコンポジット磁石粉末の製造方法。

【請求項10】

請求項8または9に記載のナノコンポジット磁石粉末の製造方法によって作製されたナノコンポジット磁石粉末を用意する工程と、

前記ナノコンポジット磁石粉末を成形して磁石体を作製する工程と、
を含むナノコンポジット磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】 40

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、合金溶湯を急冷凝固する工程を含む磁石用合金の製造方法に関する。

【0002】

特に、本発明は、各種モータ、メータ、センサ、およびスピーカなどに使用されるナノコンポジット磁石用の原料合金の製造に関し、より詳細には、軟磁性相である鉄基硼化物や鉄と、硬磁性相である $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物（Rは希土類元素）とが磁氣的に結合したナノコンポジット磁石の製造に用いられる急冷合金の製造方法に関する。なお、本発明の製造方法によって作製される急冷合金の用途は、ナノコンポジット磁石用に限定されず、ボンド磁石（ゴム磁石を含む）や焼結磁石用としても好適に用いられる。 50

【0003】

また、本発明は、上記の急冷合金から作製した磁石粉末や、当該磁石粉末から作製した磁石体に関する。

【0004】

【従来の技術】

現在、 $R-Fe-B$ 系磁石として、 $R_2Fe_{14}B$ などの硬磁性相と、 Fe_3B ($Fe_{3.5}B$ を含む)や $-Fe$ などの軟磁性相とが交換相互作用によって磁氣的に結合した組織構造を有するナノコンポジット磁石が開発されている。ナノコンポジット磁石の粉末は、樹脂材料を用いて所定の形状に固められることによって等方性ボンド磁石として用いられている。

10

【0005】

ナノコンポジット磁石を製造する場合、出発原料として、非晶質組織、または非晶質相を含む組織を有する急冷凝固合金（以下、「急冷合金」と称する。）を用いることが多い。この急冷合金は熱処理することによって結晶化し、最終的には平均結晶粒径が $10^{-9}m \sim 10^{-6}m$ 程度のナノコンポジット組織を有する永久磁石材料となる。

【0006】

結晶化熱処理後における合金の組織構造は、結晶化熱処理前における急冷合金の組織構造に大きく依存する。このため、急冷合金の組織構造（非晶質相の割合など）を決定づける合金溶湯の急冷条件をどのように選択するかが、優れた磁気特性を有するナノコンポジット磁石を作製する上で重要である。

20

【0007】

従来、上述のような非晶質相を多く含む急冷合金を作製する方法としては、図1に示すような装置（メルトスピニング装置）を用いた急冷方法が知られている。この方法では、底部に内径1mm以下のオリフィスを有するノズルから、回転する冷却ロール上に合金溶湯を噴射し、これを急冷することによって非晶質化された薄帯状の凝固合金を作製する。

【0008】

このような方法については、これまで、磁性材料を研究する大学や機関によって研究および報告がなされてきた。ただし、ここで用いられている装置は、数g～数100g程度の合金をノズル内で溶解し、噴射する実験規模のものに過ぎず、このように処理量の少ない装置ではナノコンポジット磁石用の原料合金を量産することができない。

30

【0009】

磁石合金用ではないが、合金溶湯を冷却ロールへ噴射するためのノズルを複数設けた装置が、例えば、特許文献1～8などに記載されている。

【0010】

これらの方法では、溶解炉内で熔融した合金溶湯を、底部に噴射ノズルを有した容器内に注ぎ入れた後、容器内の溶湯に一定の圧力を加えることによって溶湯をノズルから回転ロールの表面に向けて噴射させている（以下、この方法を「メルトスピニング法」と呼ぶ）。このように圧力をかけながらノズルを介して溶湯を噴射させることで、比較的速い流速を有する溶湯の条（溶湯の流れ）を回転ロールの最上部付近に略垂直に噴射させることができる。噴射された溶湯は、比較的高速（例えばロール周速度20m/秒以上）で回転する冷却ロールの表面上でパドル（湯溜まり）を形成し、このパドルのロール接触面が急冷され、薄帯状の急冷合金が作製される。

40

【0011】

上述のメルトスピニング法では、合金溶湯と回転ロールとの接触長さが短いため、回転ロール上では急冷が完了せず、回転ロールから剥離した後の高温状態（例えば700～900）の合金は、厚さが薄い（典型的には40μm以下）ため、より効率的に飛行中にも冷却される。メルトスピニング法では、このような冷却工程を行うことによって、各種合金の非晶質化を実現している。

【0012】

また、本出願人は、ストリップキャスト法により、ナノコンポジット磁石を製造する方法

50

を特許文献 9 や特許文献 10 に開示している。タンディッシュを用いる公知のストリップキャスト装置および方法が、例えば特許文献 11 および特許文献 12 に記載されている。

【0013】

【特許文献 1】

特開平 2 - 1 7 9 8 0 3 号公報

【特許文献 2】

特開平 2 - 2 4 7 3 0 4 号公報

【特許文献 3】

特開平 2 - 2 4 7 3 0 5 号公報

【特許文献 4】

特開平 2 - 2 4 7 3 0 6 号公報

【特許文献 5】

特開平 2 - 2 4 7 3 0 7 号公報

【特許文献 6】

特開平 2 - 2 4 7 3 0 8 号公報

【特許文献 7】

特開平 2 - 2 4 7 3 0 9 号公報

【特許文献 8】

特開平 2 - 2 4 7 3 1 0 号公報

【特許文献 9】

特許第 3 2 9 7 6 7 6 号明細書

【特許文献 10】

WO 02 / 3 0 5 9 5 A 1 明細書

【特許文献 11】

特開平 1 1 - 3 3 3 5 4 9 号公報

【特許文献 12】

特開 2 0 0 0 - 7 9 4 5 1 号公報

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、メルトスピニング法の場合、内径の小さなノズルを介して合金溶湯を噴射するため、溶湯はノズルによって強い抵抗を受ける。このため、合金溶湯には大きな圧力を一定レベルで印加しつづける必要がある。この圧力の印加は、通常、溶湯の自重（必要に応じて背圧）を調節することによって行われるため、ノズルの上方には、相当の重さの溶湯が略一定の高さレベルまで貯えられた状態に保持される。

【0015】

更に、内径の小さなノズルを介して溶湯が噴出するため、ノズルの一部に溶湯の詰まりが発生すると、溶湯がノズルから受ける抵抗が大きくなり、溶湯の噴射量が変動するおそれもある。

【0016】

このような理由から、従来のメルトスピニング法による場合は、溶湯供給量を例えば、約 1 . 5 k g / 分以上にまで増加させ、急冷合金の生産効率を向上させようとする、溶湯供給量を均一に制御することが難しくなり、結果として、急冷合金の急冷速度が不均一化して磁石特性が変動することになる。

【0017】

更に、メルトスピニング法では、比較的高速（例えば周速度 2 0 m / 秒以上）で回転する冷却ロール上に少量の溶湯を噴射することによって、非晶質を多く含む急冷合金を作製している。このため、作製される薄帯状の急冷合金の厚さは典型的には 4 0 μ m 以下となる。このような薄い薄帯状合金は、嵩密度が高くなるように効率良く回収することが困難であった。また、厚さが 4 0 μ m 以下の急冷合金を粉碎して得られる粉末粒子は、扁平な形状を示すため、粉末の流動性や充填性が悪く、また、成形工程時の磁粉充填密度が低い

10

20

30

40

50

め、ボンド磁石中の磁粉充填率も低下するという問題もあった。

【0018】

一方、急冷合金を作製する方法としては、前述したように、ストリップキャスト法も知られている。ストリップキャスト法では、溶解炉から合金溶湯をシュート装置（タンディッシュ）上に供給し、シュート上の合金溶湯を冷却ロールと接触させることによって急冷合金を作製する。

【0019】

以下、図2を参照しながら、特許文献9および10に記載されているストリップキャスト装置および方法を説明する。

【0020】

図2に示すストリップキャスト装置は、原料合金を溶解し、貯えることのできる溶解坩堝11と、溶解坩堝11から注がれる合金溶湯12を受けて所定位置まで溶湯12を案内するシュート（案内手段）14と、シュート14の先端から注がれる合金溶湯12を急冷する冷却ロール13とを備えている。

【0021】

シュート14は、水平方向に対して角度θで傾斜した溶湯案内面を有しており、案内面上を流れる溶湯の流速を制御するとともに、その流れを整流し、それによって冷却ロール13への溶湯の安定した連続供給を実現する。

【0022】

冷却ロール13の外周表面に接触した溶湯は、回転する冷却ロール13に引きずられるようにしてロール周面に沿って移動し、この過程において冷却され、急冷合金薄帯15となる。ストリップキャスト法では、溶湯12が冷却ロール13に接触する位置（溶湯パドルの形成位置）から冷却ロールの回転軸におろした垂線と鉛直方向との間の角度αが重要な意味をもつ。冷却ロール13の回転方向の反対側に角度αの正方向を規定する場合、角度αが大きくなると、溶湯12と冷却ロール13との接触長さが長くなる。メルトスピニング法による場合、冷却ロール13の回転周速度が相対的に速いため、この角度αを略0°に設定しないと、溶湯12は、回転する冷却ロール13によって弾き飛ばされやすくなる。このため、メルトスピニング法では、角度αは0°に近く、溶湯と冷却ロールとの接触長が相対的に短い。これに対して、ストリップキャスト法による場合は、角度αを比較的大きくすることができ、ロール周方向における溶湯とロール外周面との接触長さが比較的大きくでき、溶湯の冷却はロール上で略完了する。

【0023】

上述のように、従来のストリップキャスト法では、メルトスピニング法のような噴射ノズルを用いず、シュート14を介して冷却ロール13上への合金溶湯12の連続的な供給を行うため、大量生産に適しており、製造コストの低下を実現することが可能である。

【0024】

しかしながら、このようなストリップキャスト法によれば、案内手段から冷却ロールに供給される合金溶湯の持つ運動量が小さいため、冷却ロールを速く回転させると、冷却ロールの表面と溶湯との間の密着性が低くなり、冷却ロールの表面上に溶湯のパドルを安定的に形成できず、均一な厚さを持った急冷合金薄帯を作製できないという問題もあった。このため、従来のストリップキャスト装置を用いて、微細な組織構造を持つナノコンポジット磁石用急冷合金を作製しようとしても、急冷合金薄帯の厚さが不均一になるため、不均質な急冷合金組織しか得られず、実用に耐える急冷合金を安定的に作製することが困難であった。

【0025】

また、特許文献11および12に記載されているようなタンディッシュを備えたストリップキャスト装置によれば、タンディッシュ上を流れる溶湯の流速が低く、急冷速度も遅くなりやすいため、ナノコンポジット磁石用の急冷合金を作製するには不向きと考えられてきた。急冷速度が遅い場合、比較的粒径の大きな結晶組織を多く含む合金が作製されやすい。急冷速度が遅くなると、Feなどの軟磁性の結晶粒が粗大化しやすいため、磁石特

10

20

30

40

50

性が劣化しやすい。

【0026】

このため、特許文献11および12に記載されているような装置は、完全に結晶化させた金属鋳片を作製するために用いられることが多かった。このようにして得られる急冷合金は、通常、 $R_2Fe_{14}B$ 相を主相とする焼結磁石用の原料合金として利用され、微細な硬磁性相および軟磁性相が金属組織内で均一に混在するようなナノコンポジット磁石用原料合金の製造には向いていなかった。

【0027】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その主たる目的は、良好な磁気特性を有するナノコンポジット磁石用の急冷合金を量産レベルで安定的に提供することにある。

10

【0028】

本発明の他の目的は、ナノコンポジット磁石以外の磁石用としても優れた特性を示す急冷合金を製造する装置および方法を提供することにある。

【0029】

【課題を解決するための手段】

本発明のナノコンポジット磁石用急冷合金の製造方法は、組成式が $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$ （ 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、少なくとも B を含む1種以上の元素、 R は1種以上の希土類元素、 M は、 Al 、 Si 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Zr 、 Nb 、 Mo 、 Ag 、 Hf 、 Ta 、 W 、 Pt 、 Au および Pb からなる群から選

20

択された少なくとも1種の金属元素)で表現されており、組成比率 x 、 y 、 z 、および m が、それぞれ、
 $10 \leq x \leq 35$ 原子%、
 $2 \leq y \leq 10$ 原子%、
 $0 \leq z \leq 10$ 原子%、および
 $0 \leq m \leq 0.5$

を満足する合金の溶湯を用意する工程と、

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

を含み、

30

前記冷却工程は、案内面が水平方向に対して傾斜した案内手段上に前記溶湯を供給し、前記案内面上を流れてきた溶湯を管状孔を介して、前記冷却ロールとの接触領域に供給する工程を含む。

【0030】

好ましい実施形態において、前記案内面は、水平方向に対して 5° 以上 70° 以下の角度を形成している。

【0031】

好ましい実施形態において、前記溶湯が前記冷却ロールの表面に接触し始める位置と前記冷却ロールの回転軸とを結ぶ直線が鉛直方向に対して形成する角度は、前記冷却ロールの回転方向と反対の方向へ 0° 以上 80° 以下に設定されている。

40

【0032】

好ましい実施形態において、複数の管状孔を介して前記溶湯を複数条の流れに分離した後、前記冷却ロールに接触させることを特徴とする。

【0033】

好ましい実施形態において、各管状孔の開口面積は、 0.02 cm^2 以上 0.5 cm^2 以下である。

【0034】

好ましい実施形態において、前記管状孔の長さは、 0.5 mm 以上 50 mm 以下である。

【0035】

好ましい実施形態において、前記管状孔の先端と前記冷却ロールの表面との間隔は 0.3

50

mm以上70mm以下である。

【0036】

好ましい実施形態において、前記管状孔の入り口における開口部の中央から前記冷却ロールの回転軸におろした垂線に対して、前記管状孔から出た直後における溶湯の流れ方向が形成する角度を規定し、前記溶湯の流れ方向が前記冷却ロールの回転方向と反対の側に向いているときの前記角度を正とし、前記溶湯の流れ方向が前記冷却ロールの回転方向の側に向いているときの前記角度を負とした場合において、前記角度が -20° 以上 40° 以下の範囲に設定されている。

【0037】

好ましい実施形態において、前記案内手段は、前記管状孔が設けられた部材を着脱可能に支持する構造を有している。 10

【0038】

好ましい実施形態において、前記案内面上を流れる溶湯の上面は開放されており、前記案内面に対する前記溶湯の供給レートは、 1.5 kg/分 以上に設定し、それによって平均厚さが $50\text{ }\mu\text{m}$ を超え $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下、厚さの標準偏差が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である急冷合金を作製する。

【0039】

好ましい実施形態において、前記急冷合金の作製は減圧雰囲気ガス中で行う。

【0040】

好ましい実施形態において、前記雰囲気ガスの圧力は、 0.13 kPa 以上 100 kPa 20
以下に調節されている。

【0041】

本発明のナノコンポジット磁石粉末の製造方法は、上記いずれかの製造方法によって作製されたナノコンポジット磁石用急冷合金を用意する工程と、前記ナノコンポジット磁石用急冷合金を粉砕する工程とを含むナノコンポジット磁石粉末の製造方法。

【0042】

好ましい実施形態において、前記粉砕工程の前および/または後に、結晶化熱処理を行う。

【0043】

本発明のナノコンポジット磁石の製造方法は、上記ナノコンポジット磁石粉末の製造方法 30
によって作製されたナノコンポジット磁石粉末を用意する工程と、前記ナノコンポジット磁石粉末を成形して磁石体を作製する工程とを含む。

【0044】

本発明のシュート装置は、合金溶湯を受け、急冷装置の冷却ロールへ前記合金溶湯を供給するためのシュート装置であって、合金溶湯の温度よりも高い融点を有する材料から形成され、かつ、水平方向に対して傾斜した案内面と、前記案内面を流れる合金溶湯を下方に通過させる少なくとも1つの管状孔を有する注湯部材とを備え、前記注湯部材が着脱可能であることを特徴とする。

【0045】

本発明の注湯部材は、上記シュート装置に着脱可能に固定される注湯部材であって、溶湯 40
シュートの案内面を流れる合金溶湯を下方に通過させる少なくとも1つの管状孔を有している。

【0046】

本発明の急冷合金製造装置は、冷却ロールと、合金溶湯を受け、前記冷却ロールへ前記合金溶湯を供給するためのシュート装置とを備えた急冷合金製造装置であって、前記シュート装置は、合金溶湯の温度よりも高い融点を有する材料から形成され、かつ、水平方向に対して傾斜した案内面と、前記案内面を流れる合金溶湯を下方に通過させる少なくとも1つの管状孔を有する注湯部材とを備え、前記管状孔の先端から前記冷却ロールの表面までの距離が 1 mm 以上 50 mm 以下の範囲に設定されている、。

【0047】

好ましい実施形態において、前記注湯部材は、前記シュート装置に対して着脱可能である。

【0048】

本発明による永久磁石用急冷合金の製造方法は、合金の溶湯を用意する工程と、回転する冷却ロールの表面に対して前記溶湯を接触させ、それによって急冷合金を作製する冷却工程とを含む永久磁石用急冷合金の製造方法であって、前記冷却工程は、案内面が水平方向に対して傾斜した案内手段上に前記溶湯を供給し、前記案内面上を流れてきた溶湯を管状孔を介して、前記冷却ロールとの接触領域に供給する工程を含み、前記管状孔の先端から前記冷却ロールの表面までの距離を1 mm以上50 mm以下に設定する。

【0049】

好ましい実施形態において、前記案内面は、水平方向に対して5°以上70°以下の角度を形成している。

【0050】

好ましい実施形態において、前記溶湯が前記冷却ロールの表面に接触し始める位置と前記冷却ロールの回転軸とを結ぶ直線が鉛直方向に対して形成する角度が、前記冷却ロールの回転方向と反対の方向へ5°以上80°以下となるように設定されている。

【0051】

好ましい実施形態において、複数の管状孔を介して前記溶湯を複数条の流れに分離した後、前記冷却ロールに接触させることを特徴とする。

【0052】

好ましい実施形態において、各管状孔の開口面積は、 0.03 cm^2 以上 0.6 cm^2 以下である。

【0053】

好ましい実施形態において、前記管状孔の長さは、5 mm以上50 mm以下である。

【0054】

好ましい実施形態において、前記管状孔から流れ出た前記合金溶湯の表面を冷却して凝固させることにより、前記合金から管状部材を形成し、前記管状孔の実効的な長さを10 mm以上にする。

【0055】

好ましい実施形態において、前記案内面上を流れる溶湯の上面は開放されており、かつ、前記溶湯で前記管状孔の内部を満たすように前記溶湯を前記案内面に供給する。

【0056】

好ましい実施形態において、前記案内面に対する前記溶湯の供給レートを 1.5 kg/分 以上に設定し、それによって平均厚さが $50\text{ }\mu\text{m}$ を超え $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下、厚さの標準偏差が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である急冷合金を作製する。

【0057】

好ましい実施形態において、前記急冷合金の作製は、減圧雰囲気ガス中で行い、かつ、前記案内面上を流れる前記溶湯の表面での雰囲気ガス圧力と前記管状案内から出た前記溶湯の表面での雰囲気ガス圧力とを略等しく設定する。

【0058】

本発明による磁石粉末の製造方法は、上記いずれかの製造方法によって作製された磁石用急冷合金を用意する工程と、前記磁石用急冷合金を粉砕する工程とを含む。

【0059】

好ましい実施形態において、前記粉砕工程の前および/または後に、結晶化熱処理を行う。

【0060】

本発明による磁石の製造方法は、上記磁石粉末の製造方法によって作製された磁石粉末を用意する工程と、前記磁石粉末を成形してボンド磁石（ゴム磁石を含む）を作製する工程とを含む。

【0061】

10

20

30

40

50

本発明の他の磁石の製造方法は、上記磁石粉末の製造方法によって作製された磁石粉末を用意する工程と、前記磁石粉末を焼結して焼結磁石を作製する工程とを含む。

【0062】

【発明の実施の形態】

まず、ナノコンポジット磁石用急冷合金の製造について、本発明を説明する。

【0063】

本発明の製造方法によって好適に作製されるナノコンポジット磁石用急冷合金は、組成式が $(\text{Fe}_{1-m}\text{T}_m)_{100-x-y-z}\text{Q}_x\text{R}_y\text{M}_z$ で示される。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およびCからなる群から選択され、少なくともBを含む1種以上の元素、Rは1種以上の希土類元素、Mは、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、AuおよびPbからなる群から選択された少なくとも1種の金属元素である。組成比率x、y、z、およびmは、それぞれ、10 ≤ x ≤ 35 原子%、2 ≤ y ≤ 10 原子%、0 ≤ z ≤ 10 原子%、および0 ≤ m ≤ 0.5を満足する。

【0064】

本発明では、回転する冷却ロールの表面に上記組成の合金溶湯を接触させ、それによって合金溶湯を急冷する。この急冷工程において、案内面が水平方向に対して傾斜した案内手段を用い、この案内手段上に溶湯を供給する。そして、案内面上を流れてきた溶湯を1個または複数個の管状孔を介して冷却ロールに供給する。

【0065】

本発明によれば、溶湯は、案内手段の傾斜した案内面に供給された後、その案内面上を流れるうちに適切に整流される。整流化された溶湯は、管状孔を通過するとき、絞り効果によって流速を高めるが、管状孔を通過する間に更に整流化されて冷却ロールの表面に達する。管状孔から出た溶湯は、案内面上を流れていた時よりも大きな運動量をもって冷却ロールにあたる。このため、溶湯とロール面との間の密着性が向上し、均一な冷却を実現することができる。

【0066】

このように、本発明では、従来のメルトスピニング装置における溶湯噴出速度に近い速度で溶湯を冷却ロールにぶつけることにより、冷却ロールの周速度が比較的速い場合でも、大きな溶湯パドルを冷却ロール上に安定的に形成することができ、その結果、厚さおよび冷却速度が均一化された急冷合金薄帯を量産することが可能になる。

【0067】

なお、急冷合金を加熱することによって得られるナノコンポジット磁石の特性は、加熱前における急冷合金の組織構造に極めて敏感であるため、急冷条件が変化すると、急冷合金の組織が不均一化し、その結果として最終的な磁石特性が劣化しやすいという問題がある。より具体的に言えば、冷却ロールの回転周速度や溶湯供給量を一定に維持したとしても、急冷合金の一部で冷却速度が遅くなりすぎると、その部分に粗大な Fe が析出し、磁石特性が劣化することがあった。

【0068】

また、急冷合金薄帯の平均厚さは、急冷合金薄帯を粉砕して得られる粉末粒子の形状に影響を与える。すなわち、急冷合金が薄いほど、粉末粒子は扁平化し、粉末の流動性や充填性が低下するとともに、最終的な成形密度も低くなる。これに対し、急冷合金を厚く作製すると、粉末粒子の形状は等軸的なものとなるため、粉末の流動性や充填性が向上し、成形しやすくなる。しかし、本発明者の実験によると、従来のメルトスピニング法やストリップキャスト法を用いたままで急冷合金を厚く形成すると、急冷合金の厚さばらつきが大きくなる。このため、粉末流動性を向上させようとして厚さが50 μmを超えるような急冷合金薄帯を作製した場合、急冷合金薄帯中に部分的に粗大化した結晶粒が形成され、交換結合が弱められるため、所望の磁気特性が得られないことになる。

【0069】

このような性質を持つナノコンポジット磁石に対して、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 系の単相組織構造

10

20

30

40

50

を有する急冷磁石の場合は、急冷合金の厚さばらつきが磁石特性に大きな影響を与えることはない。特に合金溶湯の冷却速度を高め、全体が略非晶質化した薄い急冷合金（厚さ50 μm 以下）を作製する場合は、急冷合金の厚さがばらついたとしても最終的な磁石特性のばらつきを招くことはほとんどない。

【0070】

本発明者の実験によると、従来用いられてきたメルトスピニング装置を用いて本発明の対象とする組成の合金溶湯を噴射し、急冷した場合は、単位時間当たりの溶湯供給量（溶湯供給レート）が不安定になり、急冷合金薄帯の位置によって冷却速度が不均一になる現象が顕著に観察され、その現象の結果として、急冷合金中の組織構造も不均一化することがわかった。このようにして急冷合金組織が不均一化した場合は、粉碎によって作製される磁石粉末の中で磁石特性がばらつき、磁気特性の劣る粉末粒子が混入する結果、最終的な磁石特性が平均化され、劣化してしまうことになる。

10

【0071】

上述のように従来のメルトスピニング装置を本発明の組成を有する急冷合金の製造に用いる場合、非常に細いノズルオリフィスを通してつつある溶湯に強い圧力を一定レベルで印加する必要がある。この場合、印加すべき圧力の制御が難しく、また、溶湯がノズルオリフィスの狭い通路において内壁面から強い抵抗を受けるため、溶湯の噴射速度や噴出量が変動する。

【0072】

本発明では、傾斜した溶湯案内面の上で溶湯を整流化し、先端部における開口面積が比較的広い管状孔を通して溶湯の供給を行うことができるため、溶湯に対してバックプレッシャー（背圧）を印加しない状態（溶湯の運動を引き起こす力は重力のみの状態）であるにもかかわらず、ストリップキャスト法の場合に比べて大きな運動量で溶湯をロール表面に供給できる。この結果、ロール表面と溶湯との間の密着性が向上し、ロール表面と溶湯の間にできるガスの巻き込みが低減されるので、より均一に冷却される。また、溶湯の運動量の変動しにくいため、急冷合金薄帯の厚さが均一化され、均質な急冷合金組織が得られる。従って、最終的に得られる磁石の特性も向上する。

20

【0073】

以下、図面を参照しながら、本発明の好ましい実施形態を説明する。

【0074】

本実施形態では、図3に示す溶湯急冷装置を用いる。図示されている急冷装置は、その内部を真空状態もしくは不活性ガス雰囲気での減圧状態にすることができる空間（例えば、チャンバ）内に配置されることが好ましい。

30

【0075】

図3に示されるように、この急冷装置は、合金原料を溶解するための溶解坩堝21と、溶解坩堝21から供給される合金溶湯22を急冷・凝固させるための冷却ロール23と、溶解坩堝21から冷却ロール23に溶湯を導く溶湯案内手段としてのシュート（タンディッシュ）24とを備えている。シュート24の先端部（底）には管状孔24aが設けられている。

【0076】

溶解坩堝21は、合金原料を溶融することによって作製した溶湯22をシュート24に対して略一定のレートで供給することができる。この供給レートは、溶解坩堝21を傾ける動作を制御することなどによって、任意に調節することができる。

40

【0077】

冷却ロール23は、その外周面が銅などの熱伝導性の良好な材料から形成されており、例えば、外径20 cm ~ 100 cmで幅が15 cm ~ 100 cmの寸法を有する。冷却ロール23は、不図示の駆動装置によって所定の回転速度で回転することができる。この回転速度を制御することによって、冷却ロール23の周速度を任意に調節することができる。好ましい実施形態において、冷却ロール23は内部から水冷される。急冷装置による冷却速度は、冷却ロール23の回転速度などを選択することにより、約10² / 秒 ~ 約8 ×

50

10⁴ / 秒の範囲で制御可能である。

【0078】

シュート24は、セラミックス等で構成され、溶解坩堝21から所定の流量で連続的に供給される溶湯22を一時的に貯湯するようにして流速を遅延し、溶湯22の流れを整流することができる。シュート24の溶湯案内面が水平方向に対して形成する角度（傾斜角度）は、5～70°の範囲内に設定することが好ましい。傾斜角度が5°を下回ると、案内面上を溶湯22が流れにくく、管状孔24aから出る溶湯22の運動量が安定しないため、均質な急冷合金組織が得られない、また、傾斜角度が70°を超えると、案内面を流れる溶湯22が乱流化するため、冷却ロール23上で安定したパドルが形成されず、スプラッシュが発生してしまう。傾斜角度のより好ましい範囲は、10°以上60°以下、更に好ましい範囲は、15°以上50°以下である。

10

【0079】

本明細書においては、溶湯22が冷却ロール23の表面に接触し始める位置（接触開始位置）と冷却ロール23の回転軸とを結ぶ直線が鉛直方向に対して形成する角度をとする。 $\theta = 0^\circ$ （deg）のとき、接触開始位置は、ロール表面の最上部にある。ここで、 θ が正となるのは、接触開始位置がロール表面の最上部からロール回転方向の反対側（上流側）にあるときであり、 θ が負となるのは、接触開始位置がロール表面の最上部からロール回転方向側（下流側）にあるときである。接触開始位置が負となる場合、冷却ロール23上でパドル（湯溜まり）が形成されず、スプラッシュが発生するため、溶湯を適切に急冷することはできない。逆に、 θ が80°以上の場合は、冷却ロール23上に溶湯が載らず、冷却ロール23から落下するため、溶湯22を適切に急冷することができなくなる。以上のことから、 θ は0°以上80°以下であることが好ましい。 θ のより好ましい範囲は、2°以上60°以下、更に好ましい範囲は、2°以上45°以下である。このような範囲に角度を設定することにより、溶湯が冷却ロールに接触する長さ（接触長）を10mm以上に設定することができる。

20

【0080】

図4(a)は、本実施形態で用いるシュート24の構造をより詳細に示している。このシュート24は、冷却ロール23の外周面に対向するように配置された先端部分（シュートの底）において、着脱可能な注湯部材240を有している。注湯部材240には、所定の間隔W（管状孔の中心間の距離）だけ離して設けられた3の管状孔24aが設けられてい

30

【0081】

図4(b)は、図4(a)のシュート24の断面図である。このシュート24では、注湯部材240が案内面側からシュート24に着脱される。本実施形態では、管状孔24aを着脱可能な注湯部材240に設けているため、管状孔24aに溶湯詰まりが生じた場合でも、シュート24全体を交換する必要が無く、注湯部材240だけを交換すればよい。

【0082】

なお、本発明は、このようなシュート構造に限定されず、例えば、図4(c)に示すように、シュート24に注湯部材240をスライドさせるガイド部24bを設けてもよい。図4(c)のシュート24によれば、溶湯流れに対して略垂直な方向（冷却ロールの回転軸に平行な方向）に注湯部材240を抜き差しすることができる。

40

【0083】

管状孔24aは、直管である必要は無く、曲がっていても良い。また、管状孔24aの内径は溶湯流れ方向に沿って一様である必要は無く、溶湯流れ方向に沿って内径が徐々に減少するような孔であっても良い。ただし、乱流が生じにくい形状を採用する必要がある。

【0084】

管状孔24aの開口面積（管状孔24aの先端における開口面積）は、適切な大きさに設定する必要がある。上記組成のナノコンポジット磁石用急冷合金を製造する場合、管状孔24aの開口面積が0.5cm²を超えると、溶湯22の噴出量が大きくなりすぎるため

50

、ロール23上でパドル（湯溜まり）が形成されにくく、スプラッシュが発生し、溶湯を適切に急冷できない可能性がある。逆に、管状孔24aの開口面積が 0.02 cm^2 を下回ると、単位時間当たりの溶湯処理量が、 1.5 kg/分 を下回るため、生産性が低下するだけでなく、急冷合金組織中のアモルファス相の体積比率が50%以上となる。急冷合金組織中のアモルファス相の体積比率が50%以上になると、最終的な永久磁石特性が幾分劣化する。以上のことから、管状孔（出湯口）24aの開口面積は、 0.02 cm^2 以上 0.5 cm^2 以下であることが好ましい。より好ましい開口面積の下限値は、 0.03 cm^2 であり、更に好ましい下限値は、 0.05 cm^2 である。一方、開口面積の上限値は、 0.2 cm^2 であってもよく、 0.15 cm^2 であってもよい。

【0085】

10

単位時間当たりの溶湯処理量を更に増すためには、4個以上の管状孔24aを設けてもよい。複数の管状孔24aを設ける場合は、各々の管状孔の開口面積を比較的小さく設定しても、全体としての処理能力を高く維持できる。逆に、管状孔が1個または2個の場合は、各管状孔の開口面積を大きく（例えば 0.07 cm^2 以上に）設定することが好ましい。

【0086】

本実施形態では、シュート24上に供給された溶湯22が3つの管状孔24aを介して冷却ロール23に接触するので、冷却ロール23に接触した3条の溶湯22は、冷却ロール23の回転に伴ってロール周面上を移動し、この移動過程において冷却される。

【0087】

20

シュート24の案内面上を流れることにより整流化された溶湯を乱流化しないようにするためには、管状孔24aの長さを 0.5 mm 以上に設定することが好ましい。ただし、管状孔24aが長すぎると、管状孔24a内で溶湯22の一部が冷却されて凝固するため、溶湯詰まりが発生するおそれがある。このため、管状孔24aの長さは 50 mm 以下に設定することが好ましい。

【0088】

また、管状孔24aの先端と冷却ロール23の表面との間隔は 1 mm 以上 50 mm 以下であることが好ましい。ただし、管状孔24aから出た溶湯22が冷却ロール23へ到達する経路において、冷却雰囲気ガスが溶湯表面の熱を奪うため、溶湯表面の一部が凝固する場合がある。この場合、凝固した合金溶湯表面部分は、その内部を流れる溶湯を筒状に薄く覆い、一種の管状孔を有する部材（管状部材）として機能することになる。このような擬似的な管状部材が形成されると、シュート24に設けた管状孔24aの長さが実質的に延びた効果と同様の効果が得られる。従って、管状孔24aの先端と冷却ロール23の表面との間隔を 3 mm 以上に設定し、また、管状孔の実質的な長さを適切な範囲（ 0.5 mm 以上 30 mm 以下）に設定することが好ましい。

30

【0089】

この擬似的な管状孔を有する管状部材は、シュート24の管状孔から流れ出た合金溶湯の表面が雰囲気ガスによって冷却され、凝固したものである。このようにして形成される擬似的な管状部材は、溶湯流れと接触し、高温になるため、全てが完全に固体化した状態にあるとは限らず、少なくとも一部が溶融している可能性がある。故に、擬似的な管状部材が示す「凝固」の状態とは、冷却ロールに供給される溶湯の流れを制御するのに十分な剛性を有する状態を広く意味し、管状部材の全体が完全に固体化している必要はない。

40

【0090】

このようにして溶湯が自然に凝固した部材を用いる代わりに、最初から十分な長さ（例えば 20 mm 以上）の管状孔を有する注湯部材を作製し、これを使用した場合、管状孔が細かい場合、比較的長い管状孔内で溶湯の詰まりが発生する場合がある。一方、管状孔の先端と冷却ロール表面との間隔を短縮し、溶湯が凝固して自然に出来上がった管状部材の長さが十分に伸びきらない状況で冷却工程を実行していると、擬似的な管状部材の長さを含めた管状孔の実効的な長さが十分な長さに達せず、溶湯流れが乱れるせいか、安定したパドルを冷却ロール上に形成することができにくくなる可能性がある。このため、本来の管状

50

孔の先端部と冷却ロール表面との間隔を5 mm以上（より好ましくは10 mm以上）の大きさに設定し、溶湯の冷却工程を開始した後、上述の擬似的な管状部材を成長させ、管状孔の実効的な長さを7 mm～50 mmの範囲内にすることが好ましい。

【0091】

なお、本実施形態のように管状孔24aを複数個設けることにより、冷却ロール23の外周面における溶湯接触部（溶湯冷却部）を複数の箇所に分離すれば、冷却ロール23に供給する単位時間あたりの溶湯量を大きくしながら、各溶湯流れ毎に略均一な条件で冷却が可能になる。1箇所には大量の溶湯を供給する場合に比べて、冷却ロール23の昇温を抑えることができ、冷却能力を高く維持することが可能である。その結果として、50 μmを超える厚さの急冷合金を作製したとしても、厚さばらつきが低減される。また、少なくとも1つの管状孔を有するシュート1つの冷却ロールに対して複数配列し、冷却ロール上における溶湯接触部を複数の箇所に分離しても良い。

10

【0092】

シュート24は、冷却ロール23に達する直前の溶湯22の温度を調整する機能をも有し得る。シュート24上における溶湯22の温度は、液相線温度よりも100℃以上高い温度であることが望ましい。溶湯22の温度が低すぎると、急冷後の合金特性に悪影響を及ぼす初晶が局所的に核発生し、これが凝固後に残存してしまうことがあるからである。シュート24上での溶湯滞留温度は、溶解坩堝からシュートに注ぎ込む時点での溶湯温度やシュート24自体の熱容量などを調節によって制御することができるが、必要に応じてシュート加熱設備（不図示）を設けても良い。シュート上での溶湯温度低下を抑制するには、シュート上で溶湯の流れる領域の長さを短い範囲に設定することが好ましい。好ましい実施形態では、そのような長さを3 cm以上20 cm以下の範囲に設定する。

20

【0093】

なお、冷却ロール23の外周面上で凝固された合金溶湯は、帯状の凝固合金（急冷合金薄帯25）となって冷却ロール23から剥離する。

【0094】

次に、図5を参照する。管状孔24aの入り口における開口部の中央から冷却ロール23の回転軸におろした垂線に対して、管状孔24aから出た直後における溶湯22の流れ方向が形成する角度をθとする。また、溶湯22の流れ方向が冷却ロール23の回転方向と反対の側に向いているときの角度θを正とし、溶湯22の流れ方向が冷却ロール23の回転方向の側に向いているときの角度θを負とする。本発明では、角度θを-20°以上40°以下の範囲に設定することが好ましい。角度θが-20°を下回ると、パドルが形成されず、スプラッシュが発生し、溶湯を急冷できなくなるおそれがある。一方、角度θが40°を超えると、ロール上に溶湯が乗らずロール下へ落下するため溶湯を急冷できないおそれがある。角度θの好ましい範囲は、-15°以上30°以下であり、より好ましい範囲は、-13°以上25°以下である。

30

【0095】

作製する急冷合金薄帯の平均厚さは50 μm超150 μm以下の範囲にあることが好ましい。本発明によれば、急冷合金薄帯の厚さの標準偏差を20 μm以下に制御することができ、その結果、急冷合金中の組織を均一化し、磁石特性を向上させることができる。1.5 kg/分以上の大きな溶湯供給レートで急冷合金の平均厚さが50 μmを下回るようにすると、冷却ロールの周速度を相当に速くする必要があり、完全に非晶質化した急冷合金が形成される場合がある。本発明の対象とするナノコンポジット磁石の場合、完全に非晶質化した急冷合金を熱処理すると、優れた磁石特性を持つナノコンポジット組織を安定して形成することができないという問題がある。熱処理後の磁石特性を評価することにより、急冷合金の平均厚さのより好ましい下限値は55 μmであり、更に好ましい下限値は60 μmであることがわかった。

40

【0096】

一方、急冷合金薄帯の平均厚さが150 μmを超えるように冷却ロール23の周速度を制御すると、冷却ロール23による合金溶湯の冷却が充分には達成されず、得られた急冷合

50

金中に析出する鉄基硼化物の平均粒径が50nmを超えるとともに、粒径100nm以上の粗大な α -Feが形成されてしまう可能性がある。このような結晶質の急冷合金を用いた場合、熱処理工程後に得られる磁石の減磁曲線の角形性が劣化する。以上のことから、急冷合金の好ましい平均厚さは150 μ m以下である。

【0097】

急冷合金薄帯を厚くするほど、冷却速度が低下して、急冷合金中に析出する結晶のサイズが大きくなる。ナノコンポジット磁石となる本実施形態の合金の場合、急冷合金に含まれる α -Feや鉄基硼化物などの軟磁性相の結晶粒径が50nmを超えると、硬磁性相の結晶粒内に磁壁が生じるため、硬磁性相であるNd₂Fe₁₄B型化合物相との交換結合によっても外部の僅かな減磁界でも磁化反転が引き起こされてしまい、良好な硬磁気特性が得られない可能性がある。このため、急冷合金中に存在する軟磁性相の結晶粒径は、好ましくは50nm以下、より好ましくは30nm以下、更に好ましくは20nm以下である。

10

【0098】

一方、Nd₂Fe₁₄B型化合物相の結晶粒径は、単磁区結晶粒径である300nm以下であることが好ましい。交換相互作用による磁気特性の向上を得るためには、Nd₂Fe₁₄B型化合物相の結晶粒径は200nm以下であることが好ましい。Nd₂Fe₁₄B型化合物相の結晶粒径のより好ましい上限は150nmであり、更に好ましい上限は100nm以下である。

【0099】

20

なお、本発明の場合、管状孔24aの内径と個数、溶湯供給レート、冷却ロール23の周速度などを適切に選択することによって、得られる急冷合金薄帯の厚さおよび幅を適正な範囲内に設定することが重要である。均一な組織を得るためには、冷却速度を幅方向にわたって均一化することも必要であり。そのためには、管状孔24aの開口面積を調節することにより、薄帯状急冷合金の幅を3mm～20mmの範囲内に設定することが好ましい。薄帯状急冷合金の幅が広くなるほど、粉碎しやすくなるため、薄帯状急冷合金の幅は5mm以上に設定されることが更に好ましい。

【0100】

また、急冷雰囲気圧力が高すぎると、冷却ロール23が高速回転しているときにロール周辺の不活性ガスの巻き込みが生じ、安定した冷却状態が得られない。一方、雰囲気圧力が低すぎると、冷却ロール23より離れた急冷合金薄帯が不活性ガスによって速やかに冷却されないため、結晶化が進んでしまい、非晶質を多く含む合金を作製できない。この場合には、結晶化熱処理後に得られる合金の磁気特性が低下する。これらのことから、不活性ガス圧力は0.13kPa～100kPaに調整することが好ましい。急冷雰囲気ガスの圧力を上記範囲に設定することは、溶湯流れの表面が凝固してできる擬似的な管状部材を安定的に形成することにも役立つ。

30

【0101】

[ナノコンポジット磁石の組成限定理由]

QはB(ほう素)またはC(炭素)の1種または2種である。Bは、ナノコンポジット型永久磁石材料の主相である軟磁性相であるFe₃Bなどの鉄基硼化物と硬磁性相であるR₂Fe₁₄Bに必須の元素である。Bの組成比xが10～30原子%の範囲から外れると永久磁石特性が発現しないため、Bの組成比xについては10<x<30原子%であることが好ましい。なお、本明細書において「Fe₃B」は、Fe₃Bと識別しにくいFe₃B₅も含むものとする。

40

【0102】

更に、Bの組成比xが10原子%を下回ると、溶湯の非晶質生成能が低下し、本発明の方法によって急冷合金を作製する場合には、合金溶湯が急冷工程中に過冷却液体状態とならず、平滑性に優れた合金溶湯薄帯を得ることができない。このような急冷合金薄帯を結晶化熱処理しても、均一なナノコンポジット磁石組織が得られず、良好な磁石特性が発現しない。Bの組成比率xが30原子%を超えると、硬磁性相が十分に生成されない。xの好

50

ましい範囲は、10原子%以上20原子%以下であり、更に好ましい範囲は、10.5原子%以上20原子%以下である。なお、原子比率でBの50%までをCで置換しても磁気特性および金属組織に影響はなく許容される。

【0103】

希土類元素Rは、永久磁石特性を発現するために必要な硬磁性相である $R_2Fe_{14}B$ に必須の元素である。本発明でのRは、PrおよびNd、Dy、Tbの1種または2種以上を含むことが好ましい。ただし、アモルファス生成能や結晶化温度を調整する目的で、これら以外の他の希土類元素で一部を置換してもよい。Rの組成比yは2原子%を下回ると $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する硬磁性相が生成されない。一方、Rの組成比yが10原子%を超えると、鉄または鉄基硼化物が生成されずナノコンポジット磁石を作製できなくなる。これらのことから、Rの組成比yについては $2 < y < 10$ であることが好ましい。組成比yの好ましい範囲は、3原子%以上9.5原子%であり、更に好ましい範囲は、4原子%以上9.2原子%である。

10

【0104】

上記元素の含有残余をFeで占め、また、Feの一部をCoで置換することで減磁曲線の角形性が改善され最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ を向上させることができる。

【0105】

更に、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ni、Hf、Ta、W、Pt、Pb、AuおよびAgからなる群から選択された少なくとも1種の金属元素Mを添加しても良い。これらの添加元素Mの組成比率zが10原子%を超える場合、磁化の低下を招くため、好ましい範囲は $0 < z < 10$ 原子%である。より好ましいzの範囲は、 $0.3 < z < 5$ 原子%である。

20

【0106】

なお、上記金属元素の中でもTiは特に優れた効果をもたらす。Tiの添加により、急冷工程で $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する化合物（硬磁性相）が優先的に析出・成長し、Feの生成が抑制されるからである。また、硬磁性相の粒界に微細な鉄基硼化物が薄く存在する組織が得られる。そのような組織は、ナノコンポジット磁石として優れた特性を発揮することができる。このため、Tiを添加することが好ましい。Tiの添加割合は、0.5原子%以上7原子%以下であることが好ましく、1原子%以上6原子%以下であることが更に好ましい。

30

【0107】

【実施例】

本実施例は、図3に示す急冷装置を用いて行った。具体的には、まず、合金組成が原子比率で $Nd_{8.5}Fe_{7.5}Co_2B_{1.1}C_1Ti_{2.5}$ となるように、純度99.5%以上のNd、Fe、Co、B、C、およびTi材料を用いて総量が5kgとなるように秤量し、アルミナ製坩堝内に投入した。

【0108】

次に、アルミナ製坩堝内において高周波溶解法によって原料を溶融し、上記組成の合金溶湯を作製した。溶湯温度は1350℃に設定した。その後、アルミナ製坩堝を傾転し、図4(a)および(b)に示すシュート装置の案内面上に合金溶湯を供給した。

40

【0109】

案内面の下端には、1~3個の管状孔が設けられた部材が着脱可能に嵌め込まれており、案内面を流れてきた溶湯は管状孔で絞られ、管状孔の下方で回転している冷却ロールの表面に供給された。

【0110】

シュートの管状孔の長さは約20mmであった。管状孔の先端から冷却ロール表面までの距離は、約20mmに設定した。管状孔から出た溶湯は、11.3kPaに保持されたアルゴン雰囲気下で冷却ロールと接触し、急冷された。冷却ロールのロール周速度は15m/秒に設定した。管状孔の個数、開口面積、その他の急冷条件を下記の表1に示す。

【0111】

50

【表 1】

		出湯口 個数	出湯口面積 (cm ²)	α (deg.)	β (deg.)	γ (deg.)	急冷合金 生成可否	溶湯処理量 (kg/min)
実施例	1	2	0.03	10	32	10	○	4.0
	2	2	0.07	20	40	3	○	5.3
	3	3	0.07	30	35	5	○	7.0
	4	3	0.13	30	35	5	○	11.0
	5	1	0.18	10	25	0	○	7.3
	6	4	0.07	30	25	5	○	8.7
	7	3	0.07	10	35	10	○	7.0
	8	2	0.13	30	35	-12	○	7.2
比較例	9	-	-	30	25	-	○	6.0
	10	-	-	10	25	-	○	6.0
	11	-	-	30	35	-	×	-

10

20

【0112】

比較例として、管状孔が設けられていない案内手段を用いるストリップキャスト法で急冷合金薄帯を作製した。合金組成は実施例と同一である。表 1 に示す試料 No. 9 ~ 10 の条件では急冷合金薄帯を作製することはできたが、試料 No. 11 の条件では急冷合金薄帯を作製できなかった。比較例では、ロール面にぶつかる溶湯の運動量が小さく、溶湯とロール面との間に密着性が低かった。このため、急冷合金薄帯のロール面側表面は平滑性が低く、小さな多数の凹部が形成されていた。このことは、局所的な冷却が不十分な部位が多数存在していることを意味し、磁石特性が劣化することになる。

【0113】

図 6 は、表 1 に示す試料 No. 4 の条件で作製した急冷合金薄帯（実施例）の厚さ分布と、試料 No. 9 の条件で作製された急冷合金薄帯（比較例）の厚さ分布とを示している。厚さの測定は、両球面のマイクロゲージを用い、急冷合金薄帯の 100 個の断片のそれぞれについて行った。各断片のサイズは、長さ：20 ~ 50 mm × 幅 6 mm 程度であった。

30

【0114】

図 6 からわかるように、実施例の急冷合金薄帯は、比較例に比べて厚さが均一である。No. 4 における溶湯供給量は試料 No. 9 における溶湯供給量よりも多く、得られる急冷合金薄帯の平均厚さも No. 4 が試料 No. 9 よりも厚い。比較例の急冷合金薄帯の厚さがばらついた理由は、溶湯とロール面との間の密着性が低かったためであると考えられる。

【0115】

なお、実施例に比較して比較例の急冷合金薄帯は平均厚さが薄い。比較例のストリップキャスト装置を用いて試料 No. 4 の急冷合金薄帯の平均厚さに近い厚さの薄帯を得ようとして溶湯供給量を増加させても、安定したパドルが形成できず、求める厚さの合金薄帯を再現性良く作製することはできなかった。

40

【0116】

以上のことから明らかなように、本発明の実施例によれば、平均厚さが 80 μ m 以上の急冷合金薄帯であっても、厚さの平均ばらつき（標準偏差）を抑えつつ再現性良く作製することができる。

【0117】

次に、上記各条件で作製した急冷合金薄帯をパワーミルにて 850 μ m 以下のサイズに粗

50

く粉碎した後、フープベルト式連続熱処理炉を用いてアルゴンガス中で700℃にて急冷合金を10分間保持した後、室温まで冷却する熱処理を行った。この熱処理により、急冷合金中に存在したアモルファス相が結晶化し、最終的なナノコンポジット磁石組織が得られた。こうして得られたナノコンポジット磁石粉末について、振動型磁力計を用いて磁気特性を測定した。測定結果を以下の表2に示す。

【0118】

【表2】

		B_r (mT)	$(BH)_{max}$ (kJ/m ³)	H_{cJ} (kA/m)
実施例	1	900	120	666
	2	863	116	672
	3	870	115	672
	4	862	112	661
	5	853	110	681
	6	866	115	675
	7	882	117	669
	8	873	115	683
比較例	9	834	104	684
	10	843	103	652
	11	827	98	671

【0119】

以上、ナノコンポジット磁石について本発明の実施形態および実施例を説明してきたが、本発明者の検討によると、図3に示す装置を用いて行う製造方法は、ナノコンポジット磁石用の急冷合金だけではなく、他の種類のボンド磁石用急冷合金や焼結磁石用急冷合金に適用しても優れた効果を奏することがわかった。すなわち、溶融し、急冷凝固させるべき合金の組成を特に限定する必要は無く、本発明の急冷合金製造装置および方法を広く磁石用急冷合金の製造に適用することができる。

【0120】

以下、本発明を焼結磁石用の急冷合金に適用した場合の実施形態を説明する。

【0121】

焼結磁石用急冷合金を作製する場合であっても、図3の装置によれば、傾斜したシュートの案内面上を流れてきた溶湯が管状孔を通過する過程で管状孔に絞られ、層流状態を維持したまま勢いよく噴出するため、高い運動量で冷却ロールの表面に衝突する。このため、合金溶湯と冷却ロール表面との密着性が向上し、回転する冷却ロールの表面上でも溶湯のパドルが安定的に形成される。

【0122】

従来のストリップキャスト装置では、溶湯を一時的に貯えるタンディッシュを経て冷却ロールに供給され、タンディッシュの溶湯吐き出し部分と冷却ロール表面との間隔で規定される大きさの溶湯パドルが形成される。このため、タンディッシュの溶湯吐き出し部分と冷却ロール表面との間隔を0.5mm以上に大きく設定することはなかった。また、従来、タンディッシュの溶湯案内面を傾斜させて、溶湯の流れを加速するという技術的思想が

無かったため、溶湯は、タンディッシュの溶湯吐き出し部分から低速度で冷却ロール表面上に移動していた。従って、従来のストリップキャスト装置では、溶湯とロール表面との密着性が充分ではなかった。

【0123】

本発明によって溶湯とロール表面との密着性が改善されると、ロール表面と溶湯の間にできるガスの巻き込みが低減され、さらに溶湯の運動量が安定するため、急冷合金の厚さおよび冷却速度が均一化される。その結果、従来のストリップキャスト法に比べて均質性に優れた急冷合金組織が得られる。従来、焼結磁石用の合金では、これほど均質性に優れた合金組織は求められていなかったが、より優れた磁石特性（特に高い保磁力）を発現させるためには、焼結磁石であっても均一性に優れた合金組織が好ましいことがわかってきた

10

【0124】

なお、焼結磁石用急冷合金を製造する場合、管状孔の出湯口の開口面積が 0.6 cm^2 を超えて大きくなりすぎると、溶湯の噴出量が多くなりすぎるため、冷却ロール上でパドルが形成されず、スプラッシュが発生し、溶湯を適切に急冷できなくなるおそれがある。逆に、管状孔の出湯口の開口面積が 0.03 cm^2 を下回ると、単位時間当たりの溶湯処理量が、 1.5 kg/min を下回り、生産性が低下するため、好ましくない。

【0125】

以上のことから、焼結磁石用に急冷合金を作製する場合は、直管状の出湯口の開口面積を、 0.03 cm^2 以上 0.6 cm^2 以下の範囲内に設定することが好ましい。直管状の出湯口の開口面積の好ましい下限値は、 0.07 cm^2 であり、好ましい上限値は、 0.4 cm^2 である。

20

【0126】

なお、複数の管状孔をシュートの先端付近に設けることにより、単位時間当たりの溶湯処理量を増すことができる。

【0127】

冷却装置におけるシュートの配置（角度、
などの数値範囲）については、ナノコンポジット磁石について説明した条件が適用され得る。

【0128】

以上説明した装置および方法によれば、合金溶湯と冷却ロール表面との間の密着性が向上し、均一な冷却を達成することにより、合金組織の均一性が向上した磁石用急冷合金が作製できる。このような有利な効果は、用いる合金の組成によらず、また、ボンド磁石であっても焼結磁石であっても磁石特性の向上につながる。

30

【0129】

また、本発明の装置および方法によれば、シュートの先端部と冷却ロール表面との間隔を従来のストリップキャスト装置に比べて大きくしながら、パドルを安定的に形成できるため、比較的厚めの急冷合金を安定して形成することが可能になる。

【0130】

更に、シュートの先端部と冷却ロール表面との間隔が相対的に大きくなることにより、シュート先端付近で凝固した溶湯がシュート先端部と冷却ロール表面との間に詰まり、適正な冷却工程を継続できなくなるような事態が生じにくくなる。特に、図4に示すように管状孔を有する注湯部材を着脱可能にすることにより、シュート24全体の取替えを行うことなく、注湯部材240だけを取り替えるだけで、装置の長期稼動が可能となる。

40

【0131】

また、本発明によれば、傾斜したシュートの案内面上を溶湯が比較的速い速度（例えば 0.2 m/秒 以上）で流れるため、シュート上に注がれた溶湯が冷却ロール表面に達するまでの時間も従来のストリップキャスト法による場合と比較して短縮される。このため、シュート上における溶湯温度の低下が抑制され、溶湯温度を幾分低めに設定した場合で、所望の温度を有する溶湯を冷却ロールに供給することができる。また、シュート上で溶湯が速やかに流れるため、溶湯の酸化が抑制されるとともに、スラグなどがシュート内に溜ま

50

りにくいという利点もある。溶湯の酸化は、溶湯粘度の上昇を招き、管状孔を詰まらせる原因となり得るが、本発明によれば、溶湯が傾斜した案内面を速やかに流れ落ちるため、溶湯の酸化に起因する粘度上昇が抑えられ、管状孔の詰まりも抑制される。

【0132】

以下、焼結磁石の製造方法の実施例を説明する。

【0133】

【実施例】

本実施例も、図3に示す急冷装置を用いて行った。具体的には、まず、合金組成が重量比率で31.1Nd-1.0Dy-1.1B-3.0C-63.9Feとなるように、純度99.5%以上のNd、Dy、B、C、およびFeの材料を用いて総量が4kgとなるように秤量し、アルミナ製坩堝内に投入した。

10

【0134】

次に、アルミナ製坩堝内において高周波溶解法によって原料を溶融し、上記組成の合金溶湯を作製した。溶湯温度は1500に設定した。その後、アルミナ製坩堝を傾転し、シュート装置の案内面上に合金溶湯を供給した。

【0135】

本実施例では、案内面の下端には、3個の管状孔（直径：4mm）が設けられた部材が着脱可能に嵌め込まれており、案内面を流れてきた溶湯は管状孔で絞られ、管状孔の下方で回転している冷却ロールの表面に供給された。

【0136】

20

シュートの管状孔の長さは、擬似的な管状部材が成長する前の段階において、約10mmであった。管状孔の先端から冷却ロール表面までの距離は、最初、約10mmに設定した。管状孔から出た溶湯は、50kPaに保持されたアルゴン雰囲気下で冷却ロールと接触し、急冷された。冷却ロールのロール周速度は2m/秒に設定した。なお、 θ は5°、 ϕ は20°、 α は2°に設定した。急冷工程が定常化したとき、擬似的な管状部材が7mm程度の長さに成長し、その結果、管状孔の実効的な長さは17mm程度に達した。そのとき、擬似的な管状部材の先端と冷却ロール表面との間隔は、1.5mm~3.0mm程度であった。

【0137】

本実施例では、管状孔の数が3個であるため、冷却ロール上には3条の合金溶湯が供給され、同時に3つの急冷合金が形成される。こうして得られた急冷合金（鋳片）は、それぞれ、幅6~10mm、長さ10~300mmのサイズを有していた。

30

【0138】

こうして作製した急冷合金の中から100枚の鋳片を任意に選び、各鋳片の厚さを測定した。その結果、鋳片の平均厚さは230 μ m、厚さの標準偏差は20 μ mであった。鋳片内の結晶粒径は、短軸方向の寸法が0.5~7 μ m、長軸方向寸法が3~70 μ mであり、厚さ0.5~0.7 μ mの希土類リッチ相が主相（R₂Fe₁₄B相）を取り囲む合金組織を有していた。希土類リッチ相が均一に分散して存在していることを電子線マイクロアナライザ（島津製作所製：EPM-810）によって確認した。

【0139】

40

上記の鋳片を公知の方法で粗く粉砕した後、更に細かく粉砕することにより、平均粒度3.0 μ mの微粉碎粉末を作製した。この微粉碎粉末を強度が1.20MA/mの磁界中で成形した後、焼結した。成形時の圧力は、100MPaに設定し、焼結は1060で3時間行った。焼結後は、600で1時間の時効処理を行った。このようにして得られた永久磁石の磁石特性を表3に示す。

【0140】

（比較例）

図2に示す装置を用いて、実施例と同一の合金組成の急冷合金を略同一の条件で作製した。異なる点は、管状孔を介さずに、シュートから冷却ロールへ溶湯を供給した点にある。シュートの先端から冷却ロール表面までの距離は10mmに設定した。なお、 θ は20°

50

、 は 10° に設定した。

【0141】

こうして、幅 $20 \sim 30 \text{ mm}$ 、長さ $10 \sim 300 \text{ mm}$ の急冷合金（鋳片）を作製した。得られた鋳片 100 枚を任意に選び、それらの鋳片厚さを測定した結果、平均厚さ $240 \mu\text{m}$ 、厚さの標準偏差 $64 \mu\text{m}$ であった。

【0142】

上記鋳片の結晶粒径は、短軸方向の寸法が $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、長軸方向寸法が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ であり、厚さ $2.0 \mu\text{m}$ 以下の希土類リッチ相が主相（ $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相）を取り囲む合金組織を有していた。

【0143】

実施例と同様の条件で、上記鋳片を粉碎し、焼結磁石を得た。得られた永久磁石の磁石特性を表 3 に示す。

【0144】

【表 3】

	$B_r(\text{T})$	$(BH)_{\max}(\text{kJ/m}^3)$	$H_{\text{cJ}}(\text{MA/m})$
実施例	1.28	353.2	1.61
比較例	1.27	335.4	1.24

10

20

【0145】

表 3 からわかるように、比較例に比べて実施例の最大磁気エネルギー積および保磁力が向上している。これは、合金溶湯と冷却ロールとの間の密着性が向上し、合金溶湯の冷却が均一に行われたため、均一な磁石合金組織が得られたためである。

【0146】

【発明の効果】

本発明によれば、回転速度が速い冷却ロール上においても溶湯パドルを安定して形成することができるため、ナノコンポジット磁石用急冷合金やその他の磁石用急冷合金を量産することができる。

【図面の簡単な説明】

30

【図 1】従来のメルトスピニング装置の構成を示す図である。

【図 2】従来のストリップキャスト装置の構成を示す図である。

【図 3】本発明の実施形態で用いる急冷装置の構成を示す図である。

【図 4】（a）は、図 3 の装置に好適に用いられるシュートの構成を示す斜視図、（b）は、その断面図、（c）は、他のシュート構造を示す断面図である。

【図 5】図 3 のシュートに設けられた管状孔の詳細を示す図である。

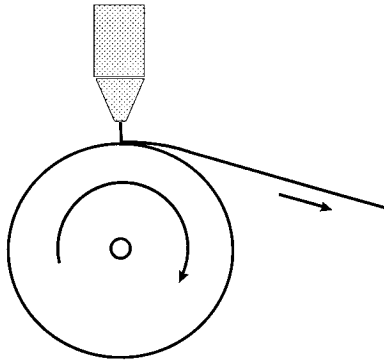
【図 6】本発明の実施例および比較例 2 について、急冷合金薄帯の厚さ分布を示すグラフである。

【符号の説明】

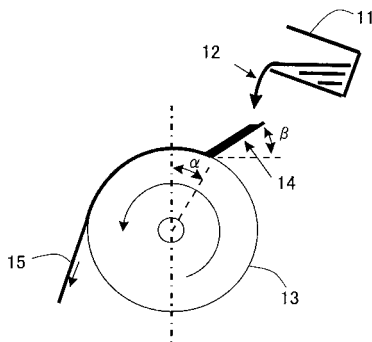
- 11、21 溶解坩堝
- 12、22 合金溶湯
- 13、23 冷却ロール
- 14、24 シュート
- 24a 管状孔
- 24b ガイド
- 15、25 急冷合金薄帯
- 240 注湯部材

40

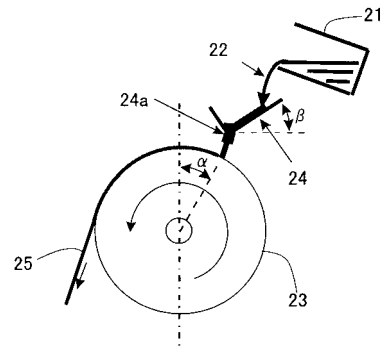
【図 1】



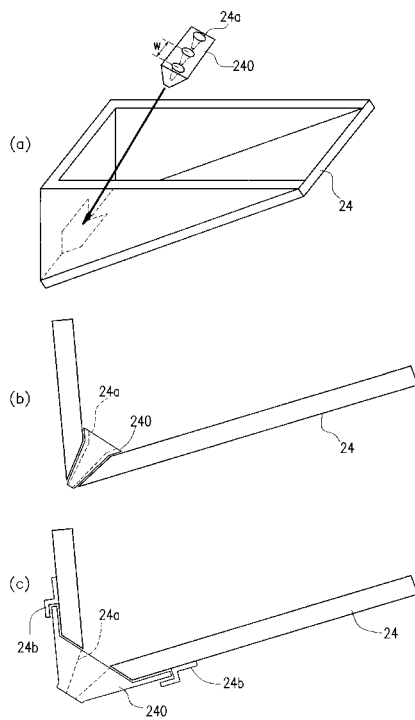
【図 2】



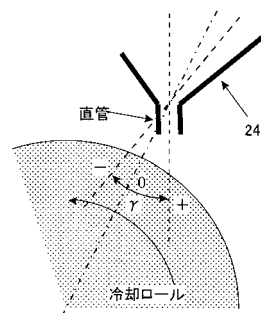
【図 3】



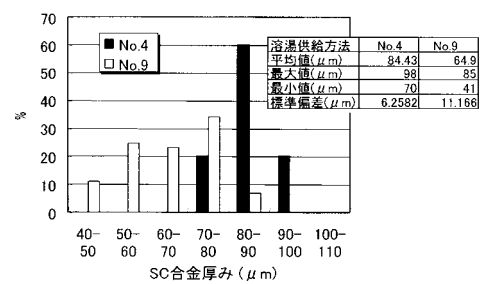
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-520843(JP,A)
特開平11-333549(JP,A)
特開平02-247304(JP,A)
国際公開第02/030595(WO,A1)
特開2002-100507(JP,A)
特開2003-328014(JP,A)
特開2003-328092(JP,A)
特開2002-329604(JP,A)
特開2003-183786(JP,A)
特許第3297676(JP,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

B22D 11/06 360
B22D 11/00
B22D 11/106
C22C 38/00 303
H01F 1/053