

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7568163号
(P7568163)

(45)発行日 令和6年10月16日(2024.10.16)

(24)登録日 令和6年10月7日(2024.10.7)

(51)国際特許分類	F I		
H 0 1 F 1/057(2006.01)	H 0 1 F	1/057	1 9 0
H 0 1 F 41/02 (2006.01)	H 0 1 F	1/057	1 1 0
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	H 0 1 F	41/02	G
B 2 2 F 3/00 (2021.01)	C 2 2 C	38/00	3 0 3 D
B 2 2 F 9/04 (2006.01)	B 2 2 F	3/00	C
請求項の数 12 (全25頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2024-507025(P2024-507025)	(73)特許権者	000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(86)(22)出願日	令和5年6月22日(2023.6.22)	(74)代理人	110000970 弁理士法人 楓国際特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2023/023185	(72)発明者	金清 裕和 京都府京都市下京区中堂寺南町134 K R P A S T E Mビル 8 E 0 4 B I Z Y M E 株式会社内
(87)国際公開番号	WO2024/057653	(72)発明者	山崎 貴司 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内
(87)国際公開日	令和6年3月21日(2024.3.21)	(72)発明者	高山 和宏 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内
審査請求日	令和6年2月5日(2024.2.5)		
(31)優先権主張番号	特願2022-146615(P2022-146615)		
(32)優先日	令和4年9月14日(2022.9.14)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
早期審査対象出願			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金、鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法、及び、樹脂結合型永久磁石の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成式 $T_{100-x-y-z}(B_{1-n}C_n)_xR E_yZ r_zM_m$ (TはFe、Co及びNiからなる群から選択された少なくとも1種の元素であって、Feを必ず含む遷移金属元素、REはNd及びPrのうち少なくともNdを必ず含む少なくとも1種の希土類元素、MはAl、Si、V、Cr、Ti、Mn、Cu、Zn、Ga、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au及びPbからなる群から選択された1種以上の金属元素)で表現され、

組成比率x、y及びzがそれぞれ、

- 4.2原子% x 5.0原子%、
- 13.1原子% y 14.0原子%、
- 0原子% < z 2.0原子%、
- 0.5原子% m 5.0原子%、及び、
- 0.0 n 0.5

を満足する組成を有する合金組成を有し、RE₂Fe₁₄B型正方晶化合物の化学量論組成よりも低いB含有濃度でありながら、平均結晶粒径が10nm以上、70nm未満である単磁区臨界径よりも微細なRE₂Fe₁₄B型正方晶化合物を主相とし、前記主相を取り囲む粒界相に、前記主相よりもFeに富み、最も厚い部分の幅が10nm以上かつ150nm未満である相を含むことを特長とする鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金。

【請求項2】

前記主相と前記粒界相の構成比において、前記主相の比率が70体積%以上、99体積%未満、前記粒界相の比率が1体積%以上、30体積%未満である、請求項1に記載の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金。

【請求項3】

残留磁束密度 B_r が 0.81 T 以上、固有保磁力 H_{cJ} が 1200 kA/m 以上、 1700 kA/m 未満、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ が 110 kJ/m^3 以上の磁気特性を発現する、請求項1または2に記載の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金。

【請求項4】

前記 RE は、少なくとも Nd 及び Pr を含む、請求項1または2に記載の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金。

10

【請求項5】

組成比率 x 、 y 及び z がそれぞれ、

$$\begin{aligned} &4.2\text{ 原子}\% \quad x \quad 5.0\text{ 原子}\%、 \\ &13.1\text{ 原子}\% \quad y \quad 14.0\text{ 原子}\%、 \\ &0\text{ 原子}\% < z \quad 2.0\text{ 原子}\%、 \\ &3.1\text{ 原子}\% \quad m \quad 5.0\text{ 原子}\%、\text{ 及び、} \\ &0.0 \quad n \quad 0.5 \end{aligned}$$

を満足する組成を有する合金組成を有する、請求項1または2に記載の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金。

【請求項6】

組成式 $T_{100-x-y-z}(B_{1-n}C_n)_xRE_yZr_zM_m$ (T は Fe、Co 及び Ni からなる群から選択された少なくとも1種の元素であって、Fe を必ず含む遷移金属元素、RE は Nd 及び Pr のうち少なくとも Nd を必ず含む少なくとも1種の希土類元素、M は Al、Si、V、Cr、Ti、Mn、Cu、Zn、Ga、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au 及び Pb からなる群から選択された1種以上の金属元素) で表現され、

組成比率 x 、 y 及び z がそれぞれ、

$$\begin{aligned} &4.2\text{ 原子}\% \quad x \quad 5.0\text{ 原子}\%、 \\ &13.1\text{ 原子}\% \quad y \quad 14.0\text{ 原子}\%、 \\ &0\text{ 原子}\% < z \quad 2.0\text{ 原子}\%、 \\ &0.0\text{ 原子}\% \quad m \quad 5.0\text{ 原子}\%、\text{ 及び、} \\ &0.0 \quad n \quad 0.5 \end{aligned}$$

を満足する組成を有する合金溶湯を用意する工程と、

前記合金溶湯を、ノズル先端に配したオリフィス1孔当たり 200 g/min 以上、 2000 g/min 未満の平均出湯レートにて、Cu、Mo、W 又はこれらの金属の少なくとも1種を含む合金を主成分とする回転ロールの表面上に噴射することで、 $RE_2Fe_{14}B$ 相を含む結晶相と非晶質相とのいずれかを1体積%以上有する急凝固合金を作製する工程と、

を備える、鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法。

【請求項7】

前記急凝固合金に対して、 10 /sec 以上、 200 /sec 未満の昇温速度にて、結晶化温度以上、 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 以下の一定温度域に到達させてから、 0.1 sec 以上、 7 min 未満経過後に急冷するフラッシュアニールを施す工程を更に備え、

40

前記フラッシュアニールを施す工程により、 $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物の化学量論組成よりも低い B 含有濃度でありながら、平均結晶粒径が 10 nm 以上、 70 nm 未満である単磁区臨界径よりも微細な $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物を主相とし、前記主相を取り囲む粒界相に、前記主相よりも Fe に富み、最も厚い部分の幅が 10 nm 以上かつ 150 nm 未満である相を含むナノコンポジット型金属組織を形成する、請求項6に記載の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法。

【請求項8】

前記急凝固合金を粉砕することにより、鉄基希土類硼素系等方性磁石合金粉末を作製

50

する工程を更に備える、請求項 6 に記載の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金からなる粉末の製造方法。

【請求項 9】

前記フラッシュアニールが施された前記急冷凝固合金を粉砕することにより、鉄基希土類硼素系等方性磁石合金粉末を作製する工程を更に備える、請求項 7 に記載の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金からなる粉末の製造方法。

【請求項 10】

請求項 7 に記載の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法で製造された鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金粉末を用意する工程と、

前記鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金粉末に熱硬化性樹脂を加えた後、成形金型へ充填の上、圧縮成形により圧縮成形体とした後、前記熱硬化性樹脂の重合温度以上で熱処理する工程と、
を備える、樹脂結合型永久磁石の製造方法。

10

【請求項 11】

請求項 7 に記載の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法で製造された鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金粉末を用意する工程と、

前記鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金粉末に熱可塑性樹脂を加えて、射出成形用コンパウンドを作製した後、射出成形する工程と、
を備える、樹脂結合型永久磁石の製造方法。

【請求項 12】

前記合金溶湯は、

組成比率 x 、 y 及び z がそれぞれ、

4.2 原子% x 5.0 原子%、

13.1 原子% y 14.0 原子%、

0 原子% $< z$ 2.0 原子%、

3.1 原子% m 5.0 原子%、及び、

0.0 n 0.5

を満足する組成を有する、請求項 6 または 7 に記載の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金、鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法、及び、樹脂結合型永久磁石の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ナノメートルからサブマイクロメートルオーダーサイズを有する微細結晶粒からなる Nd - Fe - B、Sm - Fe - N 等の硬磁性相にて構成される微細結晶型等方性磁石や、微細結晶粒からなる Nd - Fe - B、Sm - Fe - N 等の硬磁性相と Fe - B 相や - Fe 相等の軟磁性相とが同一金属組織内に存在するナノコンポジット型等方性磁石（以下、「ナノコンポジット磁石」と称する）が開発されているが、これらナノメートルからサブマイクロメートルオーダーサイズの結晶粒から構成される希土類鉄基等方性磁石は、微細結晶粒であるが故に静磁気相互作用に加え、交換相互作用により各結晶粒が磁氣的に結合して、優れた磁石特性を発現することがマイクロマグネティクスを応用した計算機シミュレーション等にて明らかにされ、高性能永久磁石材料として実用化されている。

40

【0003】

これまで、微細結晶型希土類鉄基等方性磁石は、等方性という特質を生かし、平均粒径が $50 \mu\text{m}$ 以上、 $200 \mu\text{m}$ 以下程度に粉砕された後、エポキシ樹脂系の熱硬化性樹脂又はナイロン系及びポリフェニレンサルファイド (PPS) 等の熱可塑性樹脂と混合された樹脂結着タイプの磁石（通称、ボンド磁石）で形状自由度の高いネットシェイプ磁石とし

50

て、光学式ドライブ、ハードディスク向けスピンドルモータ、携帯電話の振動モータ（ページャモータ）、各種センサ等向けを代表として、主に電子部品業界にて活用されてきた。近年では、微細結晶型希土類鉄基等方性磁石の高磁気特性化により、1馬力（750W）以下程度のブラシレスDCモータとして、自動車（電気自動車、ハイブリッド車も含む）向け及び白物家電向けへの展開が期待されている。

【0004】

特に、数100Wクラスの小型モータの高性能・高効率化においては、従来のフェライト磁石を用いたブラシ付きモータから、ボンド磁石を用いたブラシレスDCモータへの移行が進んでおり、スピンドルモータ、振動モータ等に適用されてきた微細結晶型希土類鉄基等方性磁石材料を用いたボンド磁石に対して、残留磁束密度 B_r 、固有保磁力 H_cJ 及び最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ がより優れたボンド磁石用磁石材料が要求されている。

10

【0005】

この磁気特性要求に対応するには、磁気特性を担う硬磁性又は軟磁性を示す強磁性相の体積比率を最大限増し、硬磁性相の粒界を形成する非磁性相の体積比率を最小にする必要がある。例えば、等方性希土類鉄硼素系磁石材料では、硬磁性相である $RE_2Fe_{14}B$ 型（REは希土類元素）化合物を主相とし、その主相を取り囲む硼素を含む非磁性の粒界相が存在することで主相粒子間の磁氣的相互採用が調整され、各種高性能モータへ適用可能な700kA/m以上の固有保磁力 H_cJ の発現が得られている。このような状態で、硬磁性相である $RE_2Fe_{14}B$ 型化合物の体積比率を増すには硼素の含有比率を低減する必要があるが、硼素の含有比率を下げ過ぎると、減磁曲線の角形性の低下による残留磁束密度 B_r 及び最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ の低下を招くため、硼素の含有比率を0.9質量%以下とした実用材料はなく、硼素の含有濃度を下げ、優れた磁気特性を実現可能な等方性希土類鉄硼素系磁石材料が期待されている。特にEVやHEV等の各種電装モータへ適用可能な等方性希土類鉄硼素系磁石材料では、耐熱性向上及びモータの小型化等の顧客要求に対応するため、これまで等方性希土類鉄硼素系磁石材料では得ることが困難であった固有保磁力 H_cJ 1200kA/mが求められている。

20

【0006】

高磁気特性が期待される微細結晶粒からなる $Nd_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物を主相とする等方性磁石は、 $Nd:Fe:B=11.76$:残部:5.88である化学量論組成を基本構成とするものの、前記のEVやHEV等の各種電装モータ等へ適用可能な固有保磁力 H_cJ 1200kA/mを実現するためには、 $RE_2Fe_{14}B$ の主相比率を上げる必要があり、 $RE_2Fe_{14}B$ の化学量論組成よりRE濃度を高くした Nd 12.5原子%が必要となるが、主相比率を上げるだけでは前記電装モータにおけるマグネットトルクの発現に必要な残留磁束密度 B_r 0.8Tを得る必要があるも、 Nd 12.5原子%では、Fe及びBが合金組成的に余剰成分となることから、磁石合金における磁化の低下を招来するため、高いマグネットトルクを得るに必要な実用に耐える減磁極性の角形性を有する最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ 110kJ/m³を発現すると共に H_cJ 1200kA/mと B_r 0.81Tを同時に得ることが出来ない。

30

【0007】

また、同じく $Nd_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物を主相とする等方性鉄基希土類系ナノコンポジット磁石合金においては、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相とFe相又はFe-B相とが同一金属組織内にナノメートルオーダーの結晶粒径で混在していることで、各結晶粒間に働く交換相互作用によりあたかも一体の磁石の様に振る舞うため、優れた永久磁石特性が得られる。しかしながら、固有保磁力を担う $RE_2Fe_{14}B$ 型化合物の存在比率を向上できないために、十分な磁気特性を発現するRE-Fe-B系等方性永久磁石材料は見出されていない。

40

【0008】

特許文献1は、 $RE_2Fe_{14}B$ 正方晶型結晶構造を主相とする異方性焼結磁石を開示しているが、当該磁石は、ミクロンメートルオーダーの $RE_2Fe_{14}B$ 正方晶型結晶粒にて構成される金属組織を有しており、磁気配向することで磁気モーメントを $RE_2Fe_{14}B$

50

正方晶型結晶のC軸方向に揃えることで良好な磁気特性を発現する磁石であるが、磁気モーメントがランダムに配置される等方性磁石としては良好な磁気特性が得られず、実用磁石としては利用できない。

【0009】

特許文献2は、少なくとも10原子%の希土類元素と、約0.5原子%以上、約10原子%以下の硼素と、残部鉄とからなる $RE_2Fe_{14}B$ 正方晶型結晶構造を有する硬磁性相を主相とする等方性永久磁石を開示しており、最大で1460kA/mの高い固有保磁力 H_cJ が得られているものの、 $RE_2Fe_{14}B$ 型結晶粒の粒径は20nm以上、400nm以下と、 $RE_2Fe_{14}B$ 型結晶粒の単磁区結晶粒径サイズを超える結晶粒まで含んでいる。その結果、磁化の低下を招き、最も良好な磁気特性を得ている実施例でも、残留磁束密度 B_r は最大0.83T、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ は最大103kJ/m³に留まっている。よって、EVやHEV等の各種電装モータ等へ適用可能な磁気特性は実現されていない。

10

【0010】

特許文献3及び特許文献4は、鉄基希土類系等方性ナノコンポジット磁石を開示している。これらの鉄基希土類系等方性ナノコンポジット磁石は、軟磁性相として主に $-Fe$ 相を含有するため、0.9T以上の高い残留磁束密度 B_r が得られる可能性があるものの、減磁曲線の角形性が悪く、減磁耐力や耐熱性に劣ることから、自動車及び白物家電に用いられる永久磁石材料としては適切ではない。

【0011】

一方、特許文献5は、軟磁性相として主に鉄基硼化物相を含有する鉄基希土類系等方性ナノコンポジット磁石では、Tiの添加により、合金溶湯の冷却過程で $-Fe$ 相の析出・成長を抑制し、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相の析出・成長を優先的に進行させることができることを開示している。しかしながら、Tiは硼素(B)と結合しやすく、結晶化の過程で TiB_2 相を晶出することから、主相である $Nd_2Fe_{14}B$ 相の生成に必要な硼素の絶対量が減少し、希土類元素の含有濃度から期待される固有保磁力 H_cJ が得られないという問題がある。

20

【0012】

特許文献6は、軟磁性相として主に鉄基硼化物相を含有する鉄基希土類系等方性ナノコンポジット磁石を開示しており、Ti及び炭素(C)を添加すれば、以下に示す効果が得られることを教示している。

30

【0013】

1. 合金溶湯の液相線温度が5以上(例えば、約10以上、約40以下)低下する。炭素の添加によって合金溶湯の液相線温度が下がると、その分、溶湯温度を低下させても、粗大な TiB_2 相等の晶出が抑制されるため、溶湯粘度はほとんど増加しない。その結果、合金溶湯の急冷工程時において、安定した溶湯流れの形成を継続的に行なうことが可能になる。

【0014】

2. 溶湯温度が低くなると、冷却ロールの表面で十分な冷却を達成することができるため、冷却ロールでの巻きつきを防止するとともに、急凝固合金組織を均一微細化することが可能になる。

40

【0015】

3. (B+C)濃度が高く、アモルファス生成能が高いことから、溶湯冷却速度を100/秒以上、10000/秒以下程度と比較的低くしても微細金属組織が得られやすい。そのため、粗大な $-Fe$ 相を析出させることなく、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相を体積比率で60%以上含む急冷合金を作製することが可能となる。

【0016】

以上のように、特許文献6に記載のTi添加を必須とする鉄基希土類系等方性ナノコンポジット磁石では、均一微細な $Nd_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する硬磁性相と Fe 相及び $Fe-B$ 相からなる軟磁性相とが同一金属組織内で共存することにより、優れた永久磁石

50

特性が得られる、とされている。しかしながら、必須元素であるTiは非磁性元素であり、加えてNd₂Fe₁₄B相にも、Fe相及びFe-B相にも化合物として入らず粒界に点在するため、結果的に磁化の低下を招き、EVやHEV等の各種電装モータ等へ適用可能な磁気特性を実現できていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【文献】特開昭59-46008号公報

【文献】特開昭60-9852号公報

【文献】特開平8-162312号公報

【文献】特開平10-53844号公報

【文献】特開2002-175908号公報

【文献】特開2003-178908号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

EVやHEV等の各種電装モータ等へ適用を可能にするには、固有保磁力 $H_c J$ 1200 kA/mが求められており、必要最低限のマグネットトルクに必要な優れた減磁曲線の角形性が得られる最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ 110 kJ/m³及び残留磁束密度 B_r 0.81 Tを得るには、Ti等の化合物を形成しない非磁性添加元素を極力抑えながら、各粒子間相互作用を最大限活用するため、交換相互作用が有効に働くよう結晶粒のサイズを平均結晶粒径10 nm以上、70 nm未満まで微細化すると同時に粒子間相互作用を調整し、保磁力を最大化するという課題がある。

【0019】

加えて、固有保磁力 $H_c J$ と残留磁束密度 B_r とはトレードオフの関係にあり、固有保磁力 $H_c J$ を向上するためにRE₂Fe₁₄B型硬磁性化合物からなる主相の体積比率を増すと、残留磁束密度 B_r の低下を招く。そのため、残留磁束密度 B_r の低下を抑制するためには、上記の均一微細な金属組織化による各粒子間に働く交換相互作用の増加に加えて、主相に隣接する粒界相を高磁化でかつある程度の異方性磁界を有する硬磁性又は半硬磁性相とすることが必要となる。

【0020】

本発明者らは、RE₂Fe₁₄B型硬磁性化合物からなる主相に隣接する粒界相を硬磁性又は半硬磁性とすることで、従来にない優れた磁石特性を有する永久磁石材料を得ることができるのではないかと考えたが、上述のようにTi等の添加元素では、高い固有保磁力 $H_c J$ を維持しながら残留磁束密度 B_r の低下を抑制することは困難であることが分かった。

【0021】

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、EVやHEV等の各種電装モータ等へ適用するために必要な磁石合金特性を確保することであり、残留磁束密度、固有保磁力 $H_c J$ 、及び最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ を既存の鉄基希土類硼素系等方性磁石合金に対して改善し得る鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金と、上記鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法と、上記鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金を含む樹脂結合型永久磁石の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0022】

本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金は、組成式 $T_{100-x-y-z}(B_{1-n}C_n)_xRE_yZ_rzM_m$ (TはFe、Co及びNiからなる群から選択された少なくとも1種の元素であって、Feを必ず含む遷移金属元素、REはNd及びPrのうち少なくともNdを必ず含む少なくとも1種の希土類元素、MはAl、Si、V、Cr、Ti、Mn

10

20

30

40

50

、Cu、Zn、Ga、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au及びPbからなる群から選択された1種以上の金属元素)で表現され、組成比率x、y及びzがそれぞれ、 $4.2 \text{ 原子}\% < x < 5.0 \text{ 原子}\%$ 、 $12.5 \text{ 原子}\% < y < 14.0 \text{ 原子}\%$ 、 $0 \text{ 原子}\% < z < 2.0 \text{ 原子}\%$ 、 $0.0 \text{ 原子}\% < m < 5.0 \text{ 原子}\%$ 、及び、 $0.0 < n < 0.5$ を満足する組成を有する合金組成を有し、 $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物の化学量論組成よりも低いB含有濃度でありながら、平均結晶粒径が10nm以上、70nm未満である単磁区臨界径よりも微細な $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物を主相とし、前記主相を取り囲む粒界相に $Fe_{17}RE_2$ 相や $\delta-Fe$ 相等の主相よりもFeに富む相を含む金属組織を有する。

【0023】

鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金において、前記粒界相の最も厚い部分の幅は1nm以上、150nm未満とすることができる。また、前記主相と前記粒界相の構成比において、主相の比率が70体積%以上、99体積%未満、粒界相の比率が1体積%以上、30体積%未満である金属組織を有することができる。

10

【0024】

本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法は、組成式 $T_{10}O-x-y-z(B_{1-n}C_n)_xRE_yZr_zM_m$ (TはFe、Co及びNiからなる群から選択された少なくとも1種の元素であって、Feを必ず含む遷移金属元素、REはNd及びPrのうち少なくともNdを必ず含む少なくとも1種の希土類元素、MはAl、Si、V、Cr、Ti、Mn、Cu、Zn、Ga、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au及びPbからなる群から選択された1種以上の金属元素)で表現され、組成比率x、y及びzがそれぞれ、 $4.2 \text{ 原子}\% < x < 5.0 \text{ 原子}\%$ 、 $12.5 \text{ 原子}\% < y < 14.0 \text{ 原子}\%$ 、 $0 \text{ 原子}\% < z < 2.0 \text{ 原子}\%$ 、 $0.0 \text{ 原子}\% < m < 5.0 \text{ 原子}\%$ 、及び、 $0.0 < n < 0.5$ を満足する組成を有する合金溶湯を用意する工程と、上記合金溶湯を、ノズル先端に配したオリフィス1孔当たり200g/min以上、2000g/min未満の平均出湯レートにて、Cu、Mo、W又はこれらの金属の少なくとも1種を含む合金を主成分とする回転ロールの表面上に噴射することで、 $RE_2Fe_{14}B$ 相を含む結晶相と非晶質相とのいずれかを1体積%以上有する急凝固合金を作製する工程と、を備える。

20

【0025】

上記樹脂結合型永久磁石の製造方法においては、上記鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法で製造された鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金粉末を用意する工程と、上記鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金粉末に熱硬化性樹脂を加えた後、成形金型へ充填の上、圧縮成形により圧縮成形体とした後、前記熱硬化性樹脂の重合温度以上で熱処理する工程とを備えることができる。

30

【0026】

上記樹脂結合型永久磁石の製造方法においては、上記鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法で製造された鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金粉末を用意する工程と、上記鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金粉末に熱可塑性樹脂を加えて、射出成形用コンパウンドを作製した後、射出成形する工程とを備えることができる。

【発明の効果】

40

【0027】

本発明によれば、EVやHEV等の各種電装モータ等向け永久磁石として必要な残留磁束密度 B_r 、固有保磁力 H_cJ 、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ などの磁気特性を確保し得る希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金を提供できる。また、本発明によれば、上記希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法を提供できる。更に、本発明によれば、上記希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金を含む樹脂結合型永久磁石の製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】本発明の鉄基希土類硼素系等方性磁石合金の一例を模式的に示す断面図である。

50

【図2】(a)はフラッシュアニールを実現する熱処理炉の装置構成図であり、(b)は炉心管内部を移動する急凝固合金の状態を示す図である。

【図3】本発明にて実施するフラッシュアニールによる熱履歴の概念図である。

【図4】実施例9で得られた急凝固合金の粉末X線回折プロファイルである。

【図5】実施例9で得られたフラッシュアニール(結晶化熱処理)後の急凝固合金の粉末X線回折プロファイルである。

【図6】実施例24で得られた元素マッピング像である。

【図7】比較例7で得られたフラッシュアニール(結晶化熱処理)後の急凝固合金の粉末X線回折プロファイルである。

【発明を実施するための形態】

【0029】

以下、本発明の希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金と、本発明の希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法と、本発明の希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金からなる粉末の製造方法と、本発明の樹脂結合型永久磁石の製造方法とについて説明する。なお、本発明は、以下の構成に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において適宜変更されてもよい。また、以下において記載する個々の好ましい構成を複数組み合わせたものもまた本発明である。

【0030】

本発明の希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金は、組成式 $T_{100-x-y-z}(B_{1-n}C_n)_xRE_yZr_zM_m$ (TはFe、Co及びNiからなる群から選択された少なくとも1種の元素であって、Feを必ず含む遷移金属元素、REはNd及びPrのうち少なくともNdを必ず含む少なくとも1種の希土類元素、MはAl、Si、V、Cr、Ti、Mn、Cu、Zn、Ga、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au及びPbからなる群から選択された1種以上の金属元素)で表現され、組成比率x、y及びzがそれぞれ、4.2原子% x 5.0原子%、12.5原子% y 14.0原子%、0原子% z 2.0原子%、0.0原子% m 5.0原子%、及び0.0 n 0.5を満足する組成を有する合金組成を有し、 $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物の化学量論組成よりも低いB含有濃度でありながら、平均結晶粒径が10nm以上、70nm未満である単磁区臨界径よりも微細な $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物を主相とし、前記主相を取り囲む粒界相に $Fe_{17}RE_2$ 相や - Fe相等の主相よりもFeに富む相を含む金属組織を有することを特徴とする。

【0031】

粒界相の最も厚い部分の幅は、1nm以上、150nm未満であることが好ましい。このような本発明の鉄基希土類硼素系等方性磁石合金の一例を図1に示す。

【0032】

主相と粒界相の構成比においては、必ずしも限定されないが、主相の比率が70体積%以上、99体積%未満、粒界相の比率が1体積%以上、30体積%未満であることが好ましい。

【0033】

本発明の希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金は、低硼素含有濃度を特徴としており、 $RE_2Fe_{14}B$ 相を主相とする磁石合金が得られる合金組成域における硼素(B)含有濃度を、 $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物の化学量論組成よりも低い4.2原子%以上、5.0原子%未満の範囲としており、同時にZrを2.0原子%以下の範囲で含むことを必須としており、更に、本発明の希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金において、同一合金組織において希土類元素(RE)及び鉄(Fe)を余剰状態とすることで、主相である $RE_2Fe_{14}B$ 相の生成に必要なとしない余剰分のRE及びFeからなる粒界相が形成される。これにより、本発明の鉄基希土類硼素系等方性磁石合金は、例えば、平均結晶粒径が10nm以上、70nm未満である $RE_2Fe_{14}B$ 相を取り囲む、 $Fe_{17}RE_2$ 相や - Fe相等の主相よりもFeに富む相を含む最も厚い部分の幅が1nm以上、150nm未満の粒界相が存在する、特異な微細金属組織を有することができる。

10

20

30

40

50

【0034】

本発明者らは、上記の様な特異な均一微細な金属組織を実現することにより、主相である $RE_2Fe_{14}B$ 相と、主相周囲に均一に存在する、 RE 及び Fe を主成分とする粒界相とは、静磁気相互作用に加えて強い交換相互作用で結び付くが、交換相互作用の結び付き（交換結合）が強くなると磁石合金の固有保磁力 $H_c J$ の低下を招来する。然しながら、 $RE-Fe-B$ の配合及び Zr の添加濃度を調整することにより、 $Fe_{17}RE_2$ 相や $-Fe$ 相等の主相よりも Fe に富む相を含む粒界相となる特異な金属組織とすることによって、 $RE_2Fe_{14}B$ 相の $H_c J$ 低下を抑制し、 EV や HEV 等の各種電装モータ等へ適用可能な残留磁束密度 B_r と減磁曲線の角形性向上による高い最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ が得られることを見出した。特に、上記のような金属組織構成とすることによって、従来の希土類鉄硼素系等方性磁石では実現し得なかった高い $H_c J$ を Dy 、 Tb といった極めて希少で効果な重希土類元素を添加することなく得ることができると考えられる。

10

【0035】

硼素含有濃度が 4.2 原子%未満の場合は、主相である $RE_2Fe_{14}B$ 相の生成が阻害されるため、固有保磁力 $H_c J$ 及び残留磁束密度 B_r がともに著しく低下する。また、硼素含有濃度が 5.0 原子%を超える場合は、粒界相に $Fe_{17}RE_2$ 相や $-Fe$ 相等の主相よりも Fe に富む相が析出しないため、残留磁束密度 B_r : 0.81 T 以上は達成できるものの、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$: 110 kJ/m³ 以上を維持しながら、固有保磁力 $H_c J$: 1200 kA/m 以上を得ることができない。

【0036】

これに対して、硼素含有濃度を 4.2 原子%以上、5.0 原子%以下にした場合、固有保磁力 $H_c J$ 1200 kA/m 以上を得るために必要な $RE_2Fe_{14}B$ 相の生成を損なうことなく、 $Fe_{17}RE_2$ 相や $-Fe$ 相等の主相よりも Fe に富む相を含む RE 及び Fe を主成分とする粒界相が均一に生成するため、上記の磁気特性が得られると考えられる。

20

【0037】

特許文献 2、特許文献 3、特許文献 4、特許文献 5 及び特許文献 6 は、いずれも固有保磁力 $H_c J$ を $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物が担う微結晶型の等方性永久磁石材料を開示しているが、固有保磁力 $H_c J$ の大小は、主に $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物の体積比率に依存するところが大きく、 $RE_2Fe_{14}B$ 相の体積比率が高ければ固有保磁力 $H_c J$ が高くなり、 $RE_2Fe_{14}B$ 相の体積比率が低ければ固有保磁力 $H_c J$ が低くなる。

30

【0038】

一方、特許文献 1 に記載の異方性 $RE_2Fe_{14}B$ 焼結磁石では、 Dy 、 Tb といった重希土類元素を主相である $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物に含め、 $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物の異方性磁界を高めることで、固有保磁力 $H_c J$ の向上を実現している。上記の微細型等方性永久磁石材料及び異方性焼結磁石は、いずれも $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物を主相としているものの、異方性焼結磁石の主相サイズは、1 μm 以上、10 μm 以下程度であり、 $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物の単磁区臨界径以上である。そのため、異方性焼結磁石は、着磁前は多磁区状態であるも、着磁により着磁方向 (C 軸方向) に磁気モーメントが揃い、単磁区状態にすることで永久磁石特性を発現するため、異方性焼結磁石の固有保磁力 $H_c J$ は、磁気モーメントが同じ方向に揃っている状態を保つための能力を表しており、故に $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物の異方性磁界を高めることで、固有保磁力 $H_c J$ は向上する。

40

【0039】

本発明の低硼素含有濃度および鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金では、一定範囲内の Zr を添加することで、磁石合金の金属組織が均一微細化され、粒子間に働く交換結合の最適化によって優れた減磁曲線の角形性が得られると共に、合金中に含まれる各相の組成的な構成比率と金属組織が変化し $Fe_{17}RE_2$ や $-Fe$ 相等の、主相よりも Fe に富む相を含む粒界相を有する特異な金属組織を実現することができた。これにより、 $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物が持つ固有保磁力 $H_c J$ の低下が抑制可能な、 $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物を主相とし、主相よりも Fe に富む相を含む Fe および B からな

50

る強磁性化合物を副相とする等方性ナノコンポジット磁石が得られることを見出した。その結果、本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石によれば、大幅な残留磁束密度 B_r の低下を抑制しつつ、従来の鉄基希土類硼素系等方性磁石では到達し得なかった高い固有保磁力 $H_c J$ を、 D_y および T_b といった重希土類添加を伴うことなく、得ることができる。

【0040】

加えて、本発明の低硼素含有濃度を特徴する鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金は、硼素 (B) の一部を炭素 (C) で置換することで、残留磁束密度 B_r の低下を招くことなく固有保磁力 $H_c J$ の向上が実現されることを見出し、更に、炭素 (C) 置換と重希土類元素添加とを組み合わせることにより、固有保磁力 $H_c J$ の向上効果を増大

10

【0041】

[合金組成]

本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の合金組成は、組成式 $T_{10}O_{x-y-z}(B_{1-n}C_n)_xRE_yZr_zM_m$ (T は Fe 、 Co 及び Ni からなる群から選択された少なくとも1種の元素であって、 Fe を必ず含む遷移金属元素、 RE は Nd 及び Pr のうち少なくとも Nd を必ず含む少なくとも1種の希土類元素、 M は Al 、 Si 、 V 、 Cr 、 Ti 、 Mn 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Nb 、 Mo 、 Ag 、 Hf 、 Ta 、 W 、 Pt 、 Au 及び Pb からなる群から選択された1種以上の金属元素) で表現され、組成比率 x 、 y 及び z がそれぞれ、 4.2 原子% x 5.0 原子%、 12.5 原子% y 14.0 原子%、 0 原子% z 2.0 原子%、 0.0 原子% m 5.0 原子%、及び、 0.0 n 0.5 を満足する組成を有している。なお、本発明に係る磁石合金全体の組成の分析には ICP 質量分析法、もしくは蛍光 X 線分析法を用いる。また、必要に応じて燃焼 - 赤外線吸収法を併用してもよい。

20

【0042】

Fe を必須元素として含む遷移金属元素 T は、上述の元素の含有残余を占める。 Fe の一部を Fe と同じく強磁性元素である Co 及び Ni の1種又は2種で置換しても、所望の硬磁気特性を得ることができる。ただし、 Fe に対する置換量が 30% を超えると、磁束密度の大幅な低下を招くため、置換量は 0% 以上、 30% 以下の範囲であることが好ましい。なお、 Co を添加することは、磁化の向上に寄与するだけでなく、溶湯粘性を低下させて溶湯急冷時のノズルからの出湯レートを安定化するのに効果があるため、 Co 置換量は 0.5% 以上、 30% 以下であることがより好ましく、費用対効果の観点から、 Co の置換量は 0.5% 以上、 10% 以下であることが更に好ましい。

30

【0043】

本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金においては、 $B + C$ の組成比率 x が 4.2 原子% 未満になると、 $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物の生成に必要な $B + C$ 量が確保できず、磁気特性が低下するとともにアモルファス生成能が大きく低下するため、溶湯急冷凝固の際に $-Fe$ 相が析出し、結果的に、減磁曲線の角形性が損なわれる。また、 $B + C$ の組成比率 x が 5.0 原子% を超えると、 $Fe_{17}RE_2$ 相や $-Fe$ 相等の主相よりも Fe に富む相を含む RE 及び Fe を主成分とする粒界相が生成されず、固有保磁力 $H_c J$ が低下することから、上述した磁気特性を確保できない可能性がある。よって、組成比率 x は 4.2 原子% 以上、 5.0 原子% 以下の範囲に限定される。組成比率 x は、 4.4 原子% 以上、 4.9 原子% 以下であることが好ましく、 4.5 原子% 以上、 4.9 原子% 以下であることがより好ましい。

40

【0044】

本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金においては、 B の一部を C で置換することにより、合金溶湯の融点が低くなり急冷凝固の際に用いる耐火物の損耗量が減るため、急冷凝固に係る工程費用が低下できるとともに、固有保磁力 $H_c J$ の向上効果が得られる。しかしながら、 B に対する C の置換率が 50% を超えると、アモルファス生成能が大きく低下するため好ましくない。よって、 B に対する C の置換率は、 0% 以上

50

、50%以下の範囲、すなわち、 $0.0 \leq n \leq 0.5$ に限定される。なお、固有保磁力 $H_c J$ の向上効果の観点から、Bに対するCの置換率は、2%以上、30%以下であることが好ましく、3%以上、15%以下であることがより好ましい。

【0045】

本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金においては、Nd及びPrのうち少なくともNdを必ず含む少なくとも1種の希土類元素REの組成比率yが12.5原子%未満になると、 $Fe_{17}RE_2$ 相や γ -Fe相等の主相よりもFeに富む相を含むRE及びFeを主成分とする粒界相が生成されず、上述した磁気特性を確保できない可能性がある。また、組成比率yが14.0原子%を超えると、磁化の低下が著しい。よって、組成比率yは12.5原子%以上、14.0原子%以下の範囲に限定される。また、組成比率yは、固有保磁力 $H_c J$ の安定確保の観点で、12.6原子%以上、14.0原子%以下であることが好ましく、高い残留磁束密度Brを確保する観点で、12.8原子%以上、13.5原子%以下であることがより好ましい。

10

【0046】

また、上記の希土類元素REは、 $RE_y = (Nd_{1-l}Pr_l)_y$ としても良く、その際、lは0.05以上、0.7以下に限定される。なお、Ndに対するPrの置比率lが低すぎると $H_c J$ 向上の効果が少なく、また、lが高すぎると当該磁石合金の保磁力に係る温度係数の絶対値は小さくなるため耐熱性の低下が懸念されるため、lは0.15以上0.6以下が好ましく、0.2以上0.5以下がさらに好ましい。

【0047】

本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金においては、Zrは前記磁石合金の均一微細化および粒界の主相よりもFeに富む相の生成には必須の添加元素であり、Zrの組成比率zは、2.0原子%を超えると、磁化の低下を招き、0.81T以上の残留磁束密度Brが得られないことから、組成比率zは2.0原子%以下の範囲に限定される。また、組成比率zは、減磁曲線の角形性向上の観点から、0.6原子%以上、2.0原子%以下であることが好ましく、高い残留磁束密度Brを確保する観点で、0.7原子%以上、1.5原子%以下であることがより好ましい。

20

【0048】

本発明の鉄基希土類硼素系等方性磁石合金においては、Al、Si、V、Cr、Ti、Mn、Cu、Zn、Ga、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au及びPbからなる群から選択された1種以上の金属元素Mを加えてもよい。金属元素Mの添加により、アモルファス生成能の向上、結晶化熱処理後の金属組織の均一微細化による固有保磁力 $H_c J$ の向上、減磁曲線の角形性改善等々の効果が得られ、磁気特性が向上する。ただし、これらの金属元素Mの組成比率mは、5.0原子%を超えると、磁化の低下を招くため、組成比率mは0.0原子%以上、5.0原子%以下の範囲に限定される。また、組成比率mは、0.0原子%以上、3.0原子%以下であることが好ましく、0.0原子%以上、2.0原子%以下であることがより好ましい。

30

【0049】

[金属組織]

本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金においては、主相である $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物の平均結晶粒径が10nm未満になると固有保磁力 $H_c J$ の低下を招き、70nm以上になると結晶粒子間に働く交換相互作用の低下により減磁曲線の角形性が低下する。したがって、残留磁束密度Br：0.81T以上、固有保磁力 $H_c J$ ：1200kA/m以上、1700kA/m未満、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ ：110kJ/m³以上の磁気特性を実現するために、 $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物の平均結晶粒径は、10nm以上、70nm未満の範囲に限定される。 $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物の平均結晶粒径は、15nm以上、60nm以下であることが好ましく、15nm以上、50nm以下であることがより好ましい。

40

【0050】

$RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物の平均結晶粒径は、透過型電子顕微鏡(TEM)を用い

50

て各粒子の粒径を線分法で3箇所以上測定したとき、当該視野に存在する各粒子の円相当径の平均値を意味する。

【0051】

なお、上記の $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物からなる主相を取り囲む、 $Fe_{17}RE_2$ 相や $-Fe$ 相等の主相よりも Fe に富む相を含む RE 及び Fe を主成分とする粒界相の幅が1nm未満の場合、主相粒子間に働く結合が増し、固有保磁力 H_cJ の低下を招く。また、粒界相の最も厚い部分の幅が150nm以上になると、逆に粒子間結合が弱まり、減磁曲線の角形が低下する。したがって、粒界相の最も厚い部分の幅は、必ずしも限定されないが、1nm以上、150nm未満であることが好ましく、2nm以上、100nm以下であることがより好ましく、2nm以上、10nm以下であることが更に好ましい。なお、粒界相の幅は、加速電圧200kV、観察倍率90万倍の条件で走査型透過電子顕微鏡を用いて撮影した明視野像の画像に対して画像解析を行うことで求めた。

10

【0052】

本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金では、主相と粒界相の構成比において、主相の比率が70体積%以上、99体積%未満、粒界相の比率が1体積%以上、30体積%未満であることが好ましい。これにより、残留磁束密度 B_r :0.81T以上、固有保磁力 H_cJ :1200kA/m以上、1700kA/m未満、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$:110kJ/m³以上の磁気特性を実現しやすくなる。なお、主相比率は、80体積%以上、99体積%未満であることが好ましく、90体積%以上、98体積%未満であることがより好ましい。なお、主相と粒界相の構成比は、加速電圧200kV、観察倍率90万倍の条件で走査型透過電子顕微鏡を用いて撮影した明視野像の画像に対して画像解析を行うことで求めた。

20

【0053】

[磁気特性]

本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金は、後述するとおり、残留磁束密度 B_r が0.81T以上、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ が110kJ/m³以上を確保しながら、鉄基希土類硼素系等方性磁石合金としてはこれまで実現し得なかった固有保磁力 H_cJ が1200kA/m以上、1700kA/m未満の極めて高い固有保磁力を発現し得るが、従来の鉄基希土類硼素系等方性磁石の固有保磁力 H_cJ :1200kA/m以下の永久磁石特性としては、小型化と併せて高耐熱性が要求されるEVやHEV等の各種電装モータ等へ適用するには困難であったため、固有保磁力 H_cJ は、1200kA/m以上であることが好ましく、1250kA/m以上であることがより好ましい。なお、固有保磁力 H_cJ が1700kA/m以上になる場合は着磁性が著しく低下するため、固有保磁力 H_cJ は1700kA/m以下であることが好ましく、1600kA/m以下であることがより好ましい。また、残留磁束密度 B_r については、磁石埋込式回転子(IPM型回転子)等を採用した場合、SPM型に対してより高い動作点(パーミアンス)で駆動することが可能となるため、残留磁束密度 B_r はできるだけ高い方がよいものの、耐熱性および固有保磁力 H_cJ とのバランスを考慮すると、残留磁束密度 B_r は、0.81T以上であることが好ましく、0.82T以上であることがより好ましい。

30

【0054】

なお、残留磁束密度 B_r を0.81T以上とした理由は、等方性ボンド磁石として直流ブラシレスモータに適用した場合、磁石の動作点(パーミアンス P_c)は、3以上、10以下程度となるため、残留磁束密度 B_r 0.81Tであれば、本 P_c 範囲内では、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ が300kJ/m³以上の異方性Nd-Fe-B焼結磁石における120時の実効磁束 B_m と同等レベルの B_m が得られるためである。なお、残留磁束密度 B_r は0.82T以上であることがさらに好ましい。

40

【0055】

また、固有保磁力 H_cJ を1200kA/m以上にした理由は、固有保磁力 H_cJ が1200kA/m未満では、等方性ボンド磁石として直流ブラシレスモータに適用した場合、モータの耐熱温度が120を担保できず、熱減磁により所望のモータ特性が得られな

50

い可能性があるためである。加えて、固有保磁力 $H_c J$ を 1700 kA/m 未満にした理由は、固有保磁力 $H_c J$ が 1700 kA/m 以上では、着磁性が大きく低下し、極異方性着磁等の磁路が長くなる磁石仕様では、磁路が繋がらず必要な実効磁束 B_m が得られないためである。

【0056】

更に、最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ を 110 kJ/m^3 以上にした理由は、最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ が 110 kJ/m^3 未満では、減磁曲線の角形比（残留磁化 J_r / 飽和磁化 J_s ）が 0.8 以下となるため、等方性ボンド磁石として直流ブラシレスモータに適用した場合、モータ動作時に発生する逆磁界により磁気特性が低下し、所望のモータ特性が得られない可能性があるためである。

10

【0057】

本発明による鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法は、組成式 $T_{100-x-y-z}(B_{1-n}C_n)_xRE_yZr_zM_m$ (T は Fe 、 Co 及び Ni からなる群から選択された少なくとも1種の元素であって、 Fe を必ず含む遷移金属元素、 RE は Nd 及び Pr のうち少なくとも Nd を必ず含む少なくとも1種の希土類元素、 M は Al 、 Si 、 V 、 Cr 、 Ti 、 Mn 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Nb 、 Mo 、 Ag 、 Hf 、 Ta 、 W 、 Pt 、 Au 及び Pb からなる群から選択された1種以上の金属元素) で表現され、組成比率 x 、 y 及び z がそれぞれ、 4.2 原子% x 5.0 原子%、 12.5 原子% y 14.0 原子%、 0 原子% z 2.0 原子%、 0.0 原子% m 5.0 原子%、及び、 0.0 n 0.5 を満足する組成を有する合金溶湯を用意する工程と、上記合金溶湯を、ノズル先端に配したオリフィス1孔当たり 200 g/min 以上、 2000 g/min 未満の平均出湯レートにて、 Cu 、 Mo 、 W 又はこれらの金属の少なくとも1種を含む合金を主成分とする回転ロールの表面上に噴射することで、 $RE_2Fe_{14}B$ 相を含む結晶相と非晶質相とのいずれかを1体積%以上有する急凝固合金を作製する工程と、を備える、ことを特徴とする。なお、 RE は La 及び Ce を実質的に含まない少なくとも1種の希土類元素であるが、一例としては、上述したように、 Nd 及び Pr のうち少なくとも Nd を必ず含む少なくとも1種の希土類元素とすることができる。詳細は上述したとおりである。

20

【0058】

[溶湯急冷]

本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法においては、所定の合金組成になるよう準備した素原料を溶解して合金溶湯とした後、上記の合金溶湯をノズル先端に配したオリフィス1孔当たり 200 g/min 以上、 2000 g/min 未満の平均出湯レートにて、 Cu 、 Mo 、 W 又はこれらの金属の少なくとも1種を含む合金を主成分とする回転ロールの表面上に噴射することで、 $RE_2Fe_{14}B$ 相を含む結晶相と非晶質相とのいずれかを1体積%以上有する急凝固合金を作製するが、平均出湯レートが 200 g/min 未満では生産性に劣り、 2000 g/min 以上では粗大な δ - Fe 相を含む溶湯急冷合金組織となるために結晶化熱処理を施しても上述した磁気特性が得られない可能性がある。よって、ノズル先端に配したオリフィス1孔当たりの平均出湯レートは、 200 g/min 以上、 2000 g/min 未満の範囲に限定される。なお、平均出湯レートは 300 g/min 以上、 1500 g/min 以下であることが好ましく、 400 g/min 以上、 1300 g/min 以下であることがより好ましい。

30

40

【0059】

ノズル先端に配し溶湯出湯する孔は、円形のオリフィスでなくとも、四角、三角、楕円等のように形状を問わず、所定の出湯レートを確保できる孔形状であればスリット状も許容される。加えて、ノズル材質は、合金溶湯と反応しない、もしくは反応し難い耐火材であれば許容されるが、出湯中の溶湯によるノズルオリフィスの損耗が少ないセラミック材、 SiC 、 C 、又は BN が好ましく、 BN がより好ましく、添加材を含んだ硬質 BN が更に好ましい。

【0060】

上記の急凝固合金を作製する際は、合金溶湯の酸化を防ぐことで溶湯粘性の上昇を抑

50

え、安定した出湯レートを維持できることから、急凝固雰囲気は、無酸素又は低酸素雰囲気が好ましい。本雰囲気を実現するためには、急凝固装置内を20 Pa以下、好ましくは10 Pa以下、より好ましくは1 Pa以下まで真空排気した後、不活性ガスを急凝固装置内へ導入し、急凝固装置内の酸素濃度を500 ppm以下、好ましくは200 ppm以下、より好ましくは100 ppm以下にした上、急凝固を実施する必要がある。不活性ガスとしては、ヘリウム、アルゴン等の希ガスや窒素を用いることができるが、窒素は希土類元素及び鉄と比較的反応しやすいため、ヘリウム、アルゴン等の希ガスが好ましく、コストの点からアルゴンガスがより好ましい。

【0061】

急凝固合金を作製する工程において、合金溶湯を急冷する回転ロールは、Cu、Mo、W又はこれらの金属の少なくとも1種を含む合金を主成分とするが、このような主成分を含有する基材を有していることが好ましい。これらの基材は、熱伝導性及び耐久性に優れるからである。また、回転ロールの基材表面にCr、Ni又はそれらを組み合わせためっきを施すことで、回転ロールの基材表面の耐熱性及び硬度を高め、急凝固時における回転ロールの基材表面の溶融及び劣化を抑制することができる。なお、回転ロールの直径は、例えば200 mm以上、2000 mm以下である。急凝固時間が10 sec以下の短時間であれば回転ロールを水冷する必要はないが、急凝固時間が10 secを超える場合は、回転ロール内部に冷却水を流し、回転ロール基材の温度上昇を抑制することが好ましい。回転ロールの水冷能力は、単位時間当たりの凝固潜熱と出湯レートとに応じて算出され、適宜最適調整されることが好ましい。

【0062】

[フラッシュアニール]

本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法は、上記急凝固合金に対して、10 / sec以上、200 / sec未満の昇温速度にて、結晶化温度以上、850 以下の一定温度域に到達させてから、0.1 sec以上、7 min未満経過後に急冷するフラッシュアニールを施す工程を更に備え、上記フラッシュアニールを施す工程により、RE₂Fe₁₄B型正方晶化合物の化学量論組成よりも低いB含有濃度でありながら、平均結晶粒径が10 nm以上、70 nm未満であるRE₂Fe₁₄B型正方晶化合物を主相とし、上記主相を取り囲む、Fe₁₇RE₂相を含むRE及びFeを主成分とする幅が1 nm以上、10 nm未満の粒界相が存在する、RE₂Fe₁₄B型正方晶化合物の単磁区臨界径よりも微細な金属組織を形成することが好ましい。

【0063】

フラッシュアニール(結晶化熱処理)時の昇温速度が10 / sec未満の場合、過剰粒成長により微細な金属組織が得られず、固有保磁力H_cJ及び残留磁束密度B_rの低下を招く。昇温速度が200 / sec以上の場合、結晶粒成長が間に合わず、永久磁石の発現に必要な平均結晶粒径が10 nm以上、70 nm未満であるRE₂Fe₁₄B型正方晶化合物を主相とし、当該主相を取り囲む、RE及びFeを主成分とする幅が1 nm以上、10 nm未満の粒界相が存在する、RE₂Fe₁₄B型正方晶化合物の単磁区臨界径よりも微細な金属組織とならず、10 / sec未満の場合と同じく磁気特性の低下を招く。よって、昇温速度は10 / sec以上、200 / sec未満であることが好ましく、30 / sec以上、200 / sec以下であることがより好ましく、40 / sec以上、180 / sec以下であることが更に好ましい。

【0064】

本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法におけるフラッシュアニール(結晶化熱処理)では、良好な磁気特性を得るために、結晶化温度以上、850 以下の一定温度域の結晶化熱処理温度(保持温度)に到達後、直ちに急冷することが好ましい。詳述すれば、上記の結晶化熱処理温度に到達後、急冷に至るまでの保持時間は、実質0.1 sec以上あれば充分であり、7 min以上保持すると均一微細な金属組織が損なわれ、各種磁気特性の低下を招くため好ましくない。よって、保持時間は0.1 sec以上、7 min未満であることが好ましく、0.1 sec以上、2 min以下であ

ることがより好ましく、0.1 sec以上、30 sec以下であることが更に好ましい。

【0065】

本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法におけるフラッシュアニール（結晶化熱処理）では、2 / sec以上、200 / sec以下の降温速度にて急凝固合金を400以下まで冷却することが好ましい。降温速度が2 / sec未満であると結晶組織の粗大化が進行し、200 / secを超えると合金が酸化する可能性がある。よって、降温速度は2 / sec以上、200 / sec以下であることが好ましく、5 / sec以上、200 / sec以下であることがより好ましく、5 / sec以上、150 / sec以下であることが更に好ましい。

【0066】

上記のフラッシュアニール（結晶化熱処理）の雰囲気は、急凝固合金の酸化を防止するために、不活性ガス雰囲気が好ましい。不活性ガスとしては、ヘリウム、アルゴン等の希ガスや窒素を用いることができるが、窒素は希土類元素及び鉄と比較的反応しやすいため、ヘリウム、アルゴン等の希ガスが好ましく、コストの点からアルゴンガスがより好ましい。

【0067】

[粉砕及び成形]

本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金からなる粉末の製造方法は、上記急凝固合金又は上記フラッシュアニールが施された上記急凝固合金を粉砕することにより、鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金粉末を作製する工程を更に備えていてもよい。

【0068】

上記工程を経て得た急凝固合金は、フラッシュアニール（結晶化熱処理）前に薄帯状の急凝固合金を粗く、例えば50 mm以下に切断又は粉砕しておいてもよい。更に、フラッシュアニール（結晶化熱処理）後の本発明の磁石合金を、平均粉末粒径20 μm以上、200 μm以下の範囲にある適切な平均粉末粒径に粉砕した磁石合金粉末にすることで、上記磁石合金粉末を用いて公知の工程により種々の樹脂結合型永久磁石（通称、プラマグ又はボンド磁石）を製造することができる。

【0069】

本発明の樹脂結合型永久磁石の製造方法は、上記鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法で製造された鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金粉末を用意する工程と、上記鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金粉末に熱硬化性樹脂を加えた後、成形金型へ充填の上、圧縮成形により圧縮成形体とした後、前記熱硬化性樹脂の重合温度以上で熱処理する工程と、を備える、ことができる。

【0070】

本発明の樹脂結合型永久磁石の製造方法は、上記鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法で製造された鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金粉末を用意する工程と、上記鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金粉末に熱可塑性樹脂を加えて、射出成形用コンパウンドを作製した後、射出成形する工程と、を備える、ことができる。

【0071】

上記樹脂結型永久磁石を作製する場合、鉄基希土類系ナノコンポジット磁石粉は、エポキシ、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、液晶ポリマー、アクリル、ポリエーテル等と混合され、所望の形状に成形される。この際、例えば、SmFeN系磁石粉、ハードフェライト磁石粉等の永久磁石粉末を混合したハイブリッド磁石粉を用いてもよい。

【0072】

上述の樹脂結合型永久磁石を用いて、EVやHEV等の各種電装モータなど小型耐熱性が要求されるブラシレスDCモータを製造することが可能である。

【0073】

10

20

30

40

50

本発明の磁石合金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100 μm以下になるように粉砕することが好ましく、より好ましい粉末の平均結晶粒径は20 μm以上、100 μm以下である。また、圧縮成形ボンド磁石用に用いる場合は、平均粒度が200 μm以下になるように粉砕することが好ましく、より好ましい粉末の平均結晶粒径は50 μm以上、150 μm以下である。更に好ましくは、粒径分布に2つのピークを持ち、平均結晶粒径が80 μm以上、130 μm以下である。

【0074】

なお、本発明の磁石合金粉末の表面に、カップリング処理、化成処理（リン酸処理及びガラス被膜処理を含む）等の表面処理を施すことにより、成形方法を問わず樹脂結合型永久磁石の成形時における成形性や得られる樹脂結合型永久磁石の耐食性及び耐熱性を改善可能である。加えて、成形後の樹脂結合型永久磁石表面に樹脂塗装、化成処理、鍍金等の表面処理を施した場合も、磁石合金粉末の表面処理と同様に樹脂結合型永久磁石の耐食性及び耐熱性を改善可能である。

10

【0075】

なお、本発明の鉄基希土類硼素系等方性ナノコンポジット磁石合金の製造方法は、上述したものに限定されず、上述した組成、平均結晶粒径等を有する鉄基希土類硼素系等方性磁石合金が製造できれば、他の製造方法を採用することができる。例えば、フラッシュアニールを用いると、平均結晶粒径が10 nm以上、70 nm未満である $RE_2Fe_{14}B$ 型正方晶化合物を主相とする微細な金属組織を形成することができるが、このような微細な金属組織を形成するには、フラッシュアニールに限定されず、他の方法も採用することができる。例えば、フラッシュアニールではなく、通常のアニール工程を採用する場合であっても、合金溶湯を急冷する回転ロールの表面速度を調整し、急冷凝固合金組織を最適な磁気特性が得られる合金組織より5%~20%程度小さい結晶粒からなる均質微細金属組織とした場合は良好な磁気特性を得ることができる。

20

【実施例】

【0076】

以下、本発明の実施例を説明する。なお、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

【0077】

(実施例)

表1に記載の合金組成となるよう、純度99.5%以上のNd、Pr、B、Co、C、Zr及びFeの主要元素に加え、Si、Ti、Cu、Zn、Ga、Nb、Hf等の添加元素を配合した素原料100gをアルミナ製溶解坩堝へ投入した後、真空溶解炉内のワークコイルへセットした。そして、真空溶解炉内を0.02 Pa以下まで真空排気した後、アルゴンガスを常圧まで導入した上で、高周波誘導加熱により合金溶湯とした。その後、水冷銅鑄型へ合金溶湯を鑄込み、母合金を作製した。

30

【0078】

次いで、得られた母合金を適当な大きさに割った後、底部に表1に記載の平均出湯レート（表1では、単に「出湯レート」と示した）となるよう適宜異なる直径（0.7 mm以上、1.2 mm以下）を有するオリフィスを配した透明石英製ノズルへ40g挿入した後、単ロール急冷装置内のワークコイルへセットした。そして、真空溶解炉内を0.02 Pa以下まで真空排気した後、アルゴンガスを表1に記載の急冷雰囲気圧になるまで導入し、高周波誘導加熱により母合金を再溶解した上、表1に記載のロール表面速度（Vs）で回転する回転ロールの表面へ、合金溶湯を噴射圧30 kPaでノズルオリフィスより出湯し、急冷凝固合金を作製した。なお、この際、ノズル先端と回転ロール表面との距離を0.8 mmとした。また、回転ロールの主成分は、銅であった。また、得られた急冷凝固合金は、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相を含む結晶相と非晶質相とのいずれかを1体積%以上有していた。

40

【0079】

図4に代表例として、実施例9で得られた急冷凝固合金の粉末X線回折プロファイルを示す。図4より、急冷凝固状態で既に $Nd_2Fe_{14}B$ 相の存在が確認された。

50

【 0 0 8 0 】

上記工程で得られた急凝固合金を数mm以下に粗粉碎し、急凝固合金粉末とした後、フラッシュアニール炉（結晶化熱処理炉、炉心管：透明石英製で外径15mm×内径12.5mm×長さ1000mm、加熱ゾーン300mm、冷却ファンによる冷却ゾーン500mm）を用い、急凝固合金の粗粉を原料ホッパーへ投入した上、20g/minのワーク切り出し速度で熱処理を実施した。なお、炉心管傾斜角度、炉心管回転数及び炉心管振動周波数については、表2に記載の昇温速度になるよう、表2に記載の熱処理温度及び熱処理時間とともに適宜調整した。これにより、急凝固合金粉末は、炉心管回転運動による攪拌と炉心管振動によるホッピング現象とが組み合わせられた動きをしながら炉心管内を通過することで、急凝固合金粉末は、一体としてではなく粉末個々に熱履歴を受ける特異な熱処理条件下に置かれた。フラッシュアニールを施す工程における熱処理炉及び熱履歴については、各々、図2及び図3に一例を示した。

10

【 0 0 8 1 】

フラッシュアニール（結晶化熱処理）後の急凝固合金粉末の構成相を粉末X線回折にて確認したところ、Nd₂Fe₁₄B相、およびFe₁₇RE₂相の存在が確認された。図5に代表例として、実施例9で得られたフラッシュアニール（結晶化熱処理）後の急凝固合金の粉末X線回折プロファイルを示す。また、図4には見られなかったFe₁₇RE₂相のピークがフラッシュアニール（結晶化熱処理）後の図5に見られ、Nd₂Fe₁₄B相とFe₁₇RE₂相とが混在するコンポジット組織であることが確認された。また、実施例24で得られたフラッシュアニール（結晶化熱処理）後の急冷合金に対してTEM EDXを用いた元素マッピングを行ったところ、主相よりもFeに富む相の存在が確認された。図6に代表例として、実施例24で得られた元素マッピング像を示す。図6の左図はSTEMの明視野像であり、主相と粒界相が視認できる。一方、図6の右図は、Feのマッピング像であり、左図の粒界相と対応する位置にFeがリッチであることを確認できる。

20

【 0 0 8 2 】

フラッシュアニール（結晶化熱処理）を施した急凝固合金を透過型電子顕微鏡にて観察した明視野像及び元素マッピングにより、明視野像からは、平均結晶粒径50nm以下のNd₂Fe₁₄B相と、Nd₂Fe₁₄B相を取り囲む明確な粒界相との存在を確認した。加えて、元素マッピングでは、Nd、Fe、Bの主要構成元素からなる主相の結晶粒界にNd及びFeが濃縮した粒界相が存在していることが確認でき、上記の粉末X線回折の結果を踏まえると、Fe₁₇RE₂相を含むFeおよびREからなる粒界に存在することが推測された。なお、Fe₁₇RE₂相を含むFeおよびREからなる粒界相は、全ての実施例において形成されていることが本発明者により確認されている。また、全ての実施例において、粒界相の最も厚い部分の幅は、1nm以上150nm未満であった。例えば実施例24で観察された粒界相は、種々の厚みが混在するものの、最も厚い部分の幅は、2nm～117nmであった。また、全ての実施例において、主相と粒界相の構成比においては、主相の比率が70体積%以上、99体積%未満、粒界相の比率が1体積%以上、30体積%未満であった。例えば、実施例1では主相と粒界相の構成比においては、粒界相の比率が18体積%、主相の比率が82体積%であった。

30

【 0 0 8 3 】

表2に記載のフラッシュアニール（結晶化熱処理）を施し得られた鉄基希土類硼素系等方性磁石合金を、長さ約7mm×幅約0.9mm以上、2.3mm以下×厚み18μm以上、25μm以下の磁気特性評価用サンプルとした後、3.2MA/mのパルス印加磁界にて長手方向に着磁した。その後、反磁界の影響を抑えるため長手方向に磁気特性評価用サンプルをセットした上、室温磁気特性を振動式試料磁力計（VSM）により測定した結果を表3に示す。表3より上述の残留磁束密度Br：0.81T以上、固有保磁力HcJ：1200kA/m以上、1700kA/m未満、最大エネルギー積（BH）max：110kJ/m³以上の磁気特性が、実施例1～24に記載の合金組成及び製法にて得られていることが分かった。

40

【 0 0 8 4 】

50

次いで、実施例 9 で得られたフラッシュアニール（結晶化熱処理）済みの磁粉をピンディスクミルにて平均粒径 $125\ \mu\text{m}$ になるように粉碎した。そして、本粉碎磁粉にメチルエチルケトン（MEK）で希釈したエポキシ樹脂を $2\ \text{mass}\%$ 加え、混合・混練した後、潤滑剤としてステアリン酸カルシウムを $0.1\ \text{mass}\%$ 加えて圧縮成形ボンド磁石用コンパウンドを作製した。

【0085】

上記の圧縮成形ボンド磁石用コンパウンドを $1568\ \text{MPa}$ ($16\ \text{ton}/\text{cm}^2$) の圧力にて圧縮成形し、直径 $10\ \text{mm}$ × 高さ $7\ \text{mm}$ の形状を有する圧縮成形体を得た後、この圧縮成形体に対してアルゴンガス雰囲気にて $180\ \text{min}$ の硬化熱処理（キュアリング）を実施することにより、等方性圧縮成形ボンド磁石を得た。なお、得られた等方性圧縮成形ボンド磁石の成形体密度は $6.3\ \text{g}/\text{cm}^3$ （磁粉の真比重 $7.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ ）であることから、磁粉充填率は $84\ \text{体積}\%$ であった。

10

【0086】

実施例 9 の磁粉を用いて得られた上記等方性圧縮成形ボンド磁石の磁気特性を、 $3.2\ \text{MA}/\text{m}$ のパルス印加磁界にて長手方向に着磁した後で BH トレーサにて測定したところ、残留磁束密度 B_r : $0.71\ \text{T}$ 、固有保磁力 $H_c J$: $1223\ \text{kA}/\text{m}$ 、最大エネルギー積（BH） max : $82.2\ \text{kJ}/\text{m}^3$ の磁気特性を発現していることが分かった。

【0087】

次に、実施例 9 で得られたフラッシュアニール（結晶化熱処理）済みの磁粉をピンディスクミルにて平均粒径 $75\ \mu\text{m}$ になるように粉碎した。そして、本粉碎磁粉を加熱攪拌しながらチタネート系カップリング剤を $0.75\ \text{mass}\%$ となるよう噴霧し、カップリング処理を施した上、潤滑剤としてステアリン酸アミド $0.5\ \text{mass}\%$ 、ナイロン 12 樹脂粉末 $4.75\ \text{mass}\%$ を添加混合した後、連続押し出し混練機を用い、押し出し温度 $170\ \text{℃}$ にて射出成形ボンド磁石用コンパウンドを作製した。

20

【0088】

上記の射出成形ボンド磁石用コンパウンドを用いて射出温度 $250\ \text{℃}$ にて射出成形を行い、直径 $10\ \text{mm}$ × 高さ $7\ \text{mm}$ の形状を有する等方性射出成形ボンド磁石を作製した。なお、得られた等方性射出成形ボンド磁石の成形体密度は $4.6\ \text{g}/\text{cm}^3$ （磁粉の真比重 $7.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ ）であることから、磁粉充填率は $61\ \text{体積}\%$ であった。

【0089】

30

実施例 9 の磁粉を用いて得られた上記等方性射出成形ボンド磁石の磁気特性を、 $3.2\ \text{MA}/\text{m}$ のパルス印加磁界にて長手方向に着磁した後で BH トレーサにて測定したところ、残留磁束密度 B_r : $0.51\ \text{T}$ 、固有保磁力 $H_c J$: $1218\ \text{kA}/\text{m}$ 、最大エネルギー積（BH） max : $60.1\ \text{kJ}/\text{m}^3$ の磁気特性を発現しており、射出成形ながら汎用的な等方性 Nd - Fe - B 圧縮成形ボンド磁石と同等レベルの磁気特性が得られることが分かった。

【0090】

（比較例）

表 1 に記載の合金組成となるよう、純度 $99.5\ \%$ 以上の Nd、Pr、Dy、B および Fe の主要元素に加え、Co、Nb 等の添加元素を配合した素原料 $100\ \text{g}$ をアルミナ製溶解坩堝へ投入した後、真空溶解炉内のワークコイルへセットした。そして、真空溶解炉内を $0.02\ \text{Pa}$ 以下まで真空排気した後、アルゴンガスを常圧まで導入した上で、高周波誘導加熱により合金溶湯とした。その後、水冷銅鑄型へ合金溶湯を鑄込み、母合金を作製した。

40

【0091】

次いで、得られた母合金を適当な大きさに割った後、底部に表 1 に記載の平均出湯レート（表 1 では、単に「出湯レート」と示した）となるよう適宜異なる直径（ $0.7\ \text{mm}$ 以上、 $1.2\ \text{mm}$ 以下）を有するオリフィスを配した透明石英製ノズルへ $40\ \text{g}$ 挿入した後、単ロール急冷装置内のワークコイルへセットした。そして、真空溶解炉内を $0.02\ \text{Pa}$ 以下まで真空排気した後、アルゴンガスを表 1 に記載の急冷雰囲気圧になるまで導入し

50

、高周波誘導加熱により母合金を再溶解した上、表 1 に記載のロール表面速度 (V_s) で回転する回転ロールの表面へ、合金溶湯を噴射圧 30 kPa でノズルオリフィスより出湯し、急凝固合金を作製した。なお、この際、ノズル先端と回転ロール表面との距離を 0.8 mm とした。

【0092】

上記工程で得られた急凝固合金を数 mm 以下に粗粉碎し、急凝固合金粉末とした後、フラッシュアニール炉 (結晶化熱処理炉、炉心管：透明石英製で外径 15 mm × 内径 12.5 mm × 長さ 1000 mm、加熱ゾーン 300 mm、冷却ファンによる冷却ゾーン 500 mm) を用い、急凝固合金の粗粉を原料ホッパーへ投入した上、20 g/min のワーク切り出し速度で熱処理を実施した。なお、炉心管傾斜角度、炉心管回転数及び炉心管振動周波数については、表 2 に記載の昇温速度になるよう、表 2 に記載の熱処理温度及び熱処理時間とともに適宜調整した。

10

【0093】

フラッシュアニール (結晶化熱処理) 後の急凝固合金粉末の構成相を粉末 X 線回折にて確認したところ、 $Nd_2Fe_{14}B$ 相の存在が確認された。図 7 に代表例として、比較例 7 で得られたフラッシュアニール (結晶化熱処理) 後の急凝固合金の粉末 X 線回折プロファイルを示す。図 7 より、比較例 7 は $Nd_2Fe_{14}B$ 相を主相とする単相の金属組織であることが確認された。

【0094】

比較例 7 で得られた鉄基希土類硼素系等方性磁石合金を透過型電子顕微鏡にて観察した明視野像及び元素マッピングにより、明視野像では、平均結晶粒径 50 nm 以下の $Nd_2Fe_{14}B$ 相は確認できたものの、明確な粒界相は確認できなかった。加えて、元素マッピングからも、Nd、Fe、B の主要構成元素からなる主相の結晶粒界には、実施例 9 に見られたような Fe および RE が濃縮した粒界相が存在していないことが分かった。この点は、他の比較例においても同様であった。

20

【0095】

表 2 に記載のフラッシュアニール (結晶化熱処理) を施し得られた鉄基希土類硼素系等方性磁石合金を、長さ約 7 mm × 幅約 0.9 mm 以上、2.3 mm 以下 × 厚み 18 μ m 以上、25 μ m 以下の磁気特性評価用サンプルとした後、3.2 MA/m のパルス印加磁界にて長手方向に着磁した。その後、反磁界の影響を抑えるため長手方向に磁気特性評価用サンプルをセットした上、室温磁気特性を振動式試料磁力計 (VSM) により測定した結果を表 3 に示す。表 3 より、上述の B_r : 0.81 T 以上、 H_cJ : 1200 kA/m 以上、1700 kA/m 未満、 $(BH)_{max}$: 110 kJ/m³ 以上の磁気特性が、比較例 1 ~ 12 に記載の合金組成及び製法では得られていないことが分かった。

30

【0096】

一般的には、残留磁束密度 B_r と固有保磁力 H_cJ は、トレードオフの関係にあり、高い残留磁束密度 B_r と高い固有保磁力 H_cJ の両方を実現することは難しい。これに対して、本実施例では、上記のような粒界相の最も厚い部分の幅が 1 nm 以上 150 nm 未満である Fe リッチの粒界相を有することで、主相と粒界相との間に交換相互作用が効果的に働き、両方の特性を向上することができる。例えば、実施例 11 と比較例 5 とは、同程度の高い固有保磁力 H_cJ を有しているが、実施例 11 は、比較例 5 よりも高い残留磁束密度 B_r を実現している。

40

【0097】

50

【表 1】

	合金組成(原子%)	急冷雰囲気圧 (kPa)	出湯レート	ロール表面速度 (m/sec)	
実施例	1	Nd1.26Fe81.5B4.9Zr1	61.3	430	20
	2	Nd7.55Pr5.03Fe81.52B4.9Zr1	41.3	430	24
	3	Nd7.55Pr5.03Fe81.72B4.7Zr1	41.3	430	20
	4	Nd7.57Pr5.05Fe81.78B4.6Zr1	31.3	510	20
	5	Nd7.6Pr5.06Fe81.54B4.8Zr1	41.3	510	24
	6	Nd8.17Pr5.45Fe78.58Co2B4.8Zr1	81.3	340	24
	7	Nd7.88Pr5.26Fe80.96B4.9Zr1	31.3	430	19
	8	Nd7.88Pr5.26Fe81.36B4.5Zr1	41.3	430	20
	9	Nd7.88Pr5.26Fe81.21B4.65Zr1	41.3	430	20
	10	Nd7.88Pr5.26Fe81.01B4.65Zr1.2	41.3	600	20
	11	Nd7.88Pr5.26Fe76.41Co5B4.65Zr0.8	21.3	520	20
	12	Nd7.88Pr5.26Fe81.61B4.65Zr0.6	41.3	770	20
	13	Nd7.88Pr5.26Fe81.56B3.3C1Zr1	21.3	770	30
	14	Nd7.88Pr5.26Fe81.21B3.4C1.25Zr1	41.3	770	23
	15	Nd7.88Pr5.26Fe80.71B4.65Zr1.5	41.3	930	18
	16	Nd7.88Pr5.26Fe80.21B4.65Zr2	41.3	1240	20
	17	Nd7.88Pr5.26Fe81.91B4.65Zr0.8Si0.5	41.3	600	20
	18	Nd7.88Pr5.26Fe81.91B4.65Zr0.8Cu0.5	41.3	600	20
	19	Nd7.88Pr5.26Fe81.91B4.65Zr0.8Ga0.5	41.3	600	20
	20	Nd7.88Pr5.26Fe81.21B4.65Zr0.5Nb0.5	41.3	430	17
	21	Nd7.88Pr5.26Fe80.21B4.65Zr1Ti1	41.3	430	23
	22	Nd7.88Pr5.26Fe80.21B4.65Zr1Hf1	41.3	860	23
	23	Nd7.88Pr5.26Fe81.21B4.65Zr0.5Zn0.5	41.3	430	27
	24	Nd7.70Pr5.16Fe82.54B4.6Zr0.001	31.3	510	20
比較例	1	Nd1.2Fe82B6	101.3	600	30
	2	Nd1.2Fe82B6	41.3	600	30
	3	Nd1.2Fe81B6Si1	41.3	600	25
	4	Nd1.6Dy0.4Fe82B6	31.3	600	25
	5	Nd1.4Fe80B6	41.3	600	30
	6	Nd1.2Fe80Co2B6	41.3	600	30
	7	Nd1.7Fe80.5B6.5Nb1.3	21.3	860	35
	8	Nd9Fe84.5B5.5Ti1	21.3	600	30
	9	Nd1.05Fe83B6Ti0.5	41.3	600	35
	10	Nd1.0Fe81B9	41.3	860	25
	11	Nd9F80B7Ti1Zr3	61.3	430	12
	12	Nd4B77.518.5	41.3	2150	10

【 0 0 9 8 】

10

20

30

40

50

【表 2】

		昇温速度 (°C/sec)	熱処理温度 (°C)	熱処理時間 (sec)
実施例	1	120	670	5
	2	120	680	5
	3	125	690	5
	4	120	680	5
	5	130	689	5
	6	130	670	5
	7	120	660	5
	8	130	670	5
	9	130	670	5
	10	130	680	5
	11	125	670	5
	12	125	670	5
	13	125	660	5
	14	125	670	5
	15	130	670	5
	16	70	680	10
	17	130	670	5
	18	140	670	5
	19	130	660	5
	20	70	670	10
	21	125	680	5
	22	130	670	5
	23	165	670	4
	24	200	640	15
比較例	1	4	660	180
	2	60	670	10
	3	60	650	10
	4	130	660	5
	5	70	680	10
	6	130	660	5
	7	140	680	5
	8	80	735	10
	9	70	690	10
	10	140	679	5
	11	70	680	10
	12	60	620	10

10

20

30

40

【 0 0 9 9 】

50

【表 3】

		磁気特性		
		Br (T)	HcJ (kA/m)	(BH)max (kJ/m ³)
実施例	1	0.83	1327.0	114.9
	2	0.82	1513.7	111.6
	3	0.85	1202.5	120.2
	4	0.83	1209.7	111.5
	5	0.83	1335.8	116.0
	6	0.84	1643.8	118.2
	7	0.83	1201.0	116.2
	8	0.83	1257.5	113.5
	9	0.84	1235.8	120.4
	10	0.82	1223.3	111.5
	11	0.85	1269.2	123.9
	12	0.81	1329.5	111.4
	13	0.84	1204.4	111.7
	14	0.83	1242.7	118.3
	15	0.81	1282.9	112.5
	16	0.81	1315.2	114.8
	17	0.81	1248.1	113.4
	18	0.81	1270.6	112.3
	19	0.82	1233.7	115.1
	20	0.81	1305.4	113.7
	21	0.81	1272.2	115.3
	22	0.81	1249.1	110.4
	23	0.82	1210.3	114.1
	24	0.82	1200.6	111.1
比較例	1	0.82	735.6	110.8
	2	0.84	751.5	118.3
	3	0.84	700.7	122.1
	4	0.82	873.5	119.3
	5	0.80	1250.8	111.4
	6	0.85	723.1	123.6
	7	0.84	978.3	120.2
	8	0.92	569.4	121.1
	9	0.92	628.8	124.5
	10	0.93	558.2	123.7
	11	0.89	664.5	124.8
	12	0.88	410.6	116.3

10

20

30

【符号の説明】

【 0 1 0 0 】

- 1 原料ホッパー
- 2 原料供給フィーダ
- 3 炉心管
- 3 a 炉心管拡大図
- 3 b 炉心管断面拡大図
- 4 管状炉
- 5 冷却塔
- 6 回収ホッパー
- 7 振動子
- 8 炉心管回転用モータ
- 9 炉心管回転軸
- 10 装置架台
- 11 炉心管傾斜角度

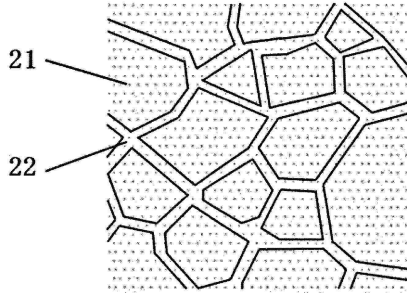
40

50

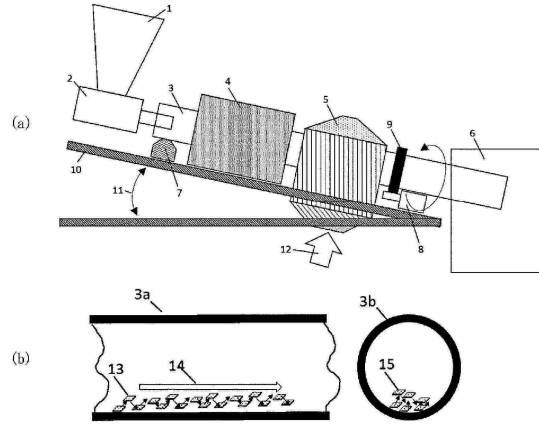
- 1 2 冷却ファン風
- 1 3 急凝固合金粉末（ワーク）
- 1 4 ワークの移動方向
- 1 5 ワークのホッピング現象
- 1 6 昇温速度
- 1 7 保持温度
- 1 8 降温速度
- 2 1 主相
- 2 2 粒界相

【図面】

【図 1】



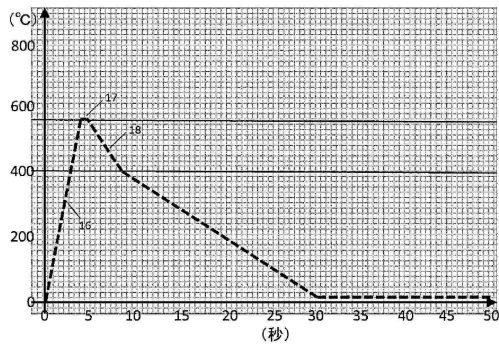
【図 2】



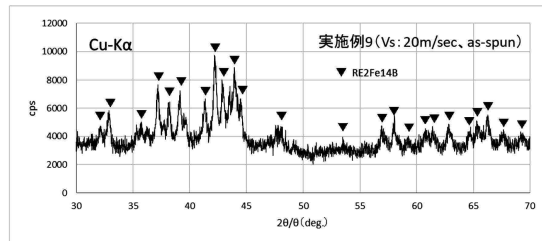
10

20

【図 3】



【図 4】

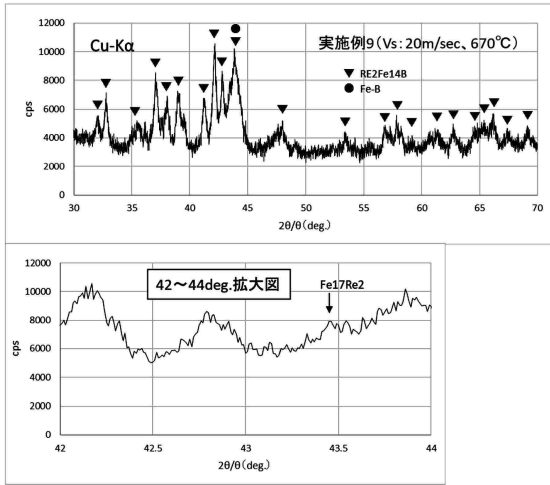


30

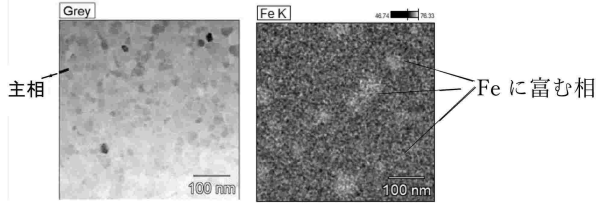
40

50

【 図 5 】

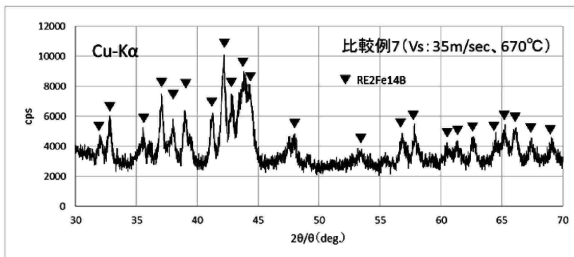


【 図 6 】



10

【 図 7 】



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

	F I		
B 2 2 F 1/00 (2022.01)	B 2 2 F	9/04	C
B 8 2 Y 25/00 (2011.01)	B 2 2 F	9/04	E
B 8 2 Y 40/00 (2011.01)	B 2 2 F	1/00	Y
	B 8 2 Y	25/00	
	B 8 2 Y	40/00	

審査官 井上 健一

(56)参考文献

国際公開第 2 0 2 1 / 1 8 2 5 9 1 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 2 3 / 0 3 8 1 3 5 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 7 - 2 0 1 1 0 2 (J P , A)
 国際公開第 2 0 2 1 / 2 5 1 0 7 1 (W O , A 1)
 特開 2 0 1 8 - 2 0 4 0 7 2 (J P , A)
 特開 2 0 2 0 - 0 1 7 6 1 7 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 0 1 F 1 / 0 5 7
 H 0 1 F 4 1 / 0 2
 C 2 2 C 3 8 / 0 0
 B 2 2 F 3 / 0 0
 B 2 2 F 9 / 0 4
 B 2 2 F 1 / 0 0
 B 8 2 Y 2 5 / 0 0
 B 8 2 Y 4 0 / 0 0