(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2010-245392
(P2010-245392A)
(43)公開日　平成22年10月28日(2010.10.28)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01F 1/053	(2006.01)	H01F	1/04	H	4K018
H01F 1/08	(2006.01)	H01F	1/08	B	5E040
H01F 41/02	(2006.01)	H01F	41/02	G	5E062
C22C 38/00	(2006.01)	C22C	38/00	303D	
C22C 33/02	(2006.01)	C22C	38/00	304	

審査請求 未請求　請求項の数 2　ＯＬ　（全 14 頁）　最終頁に続く

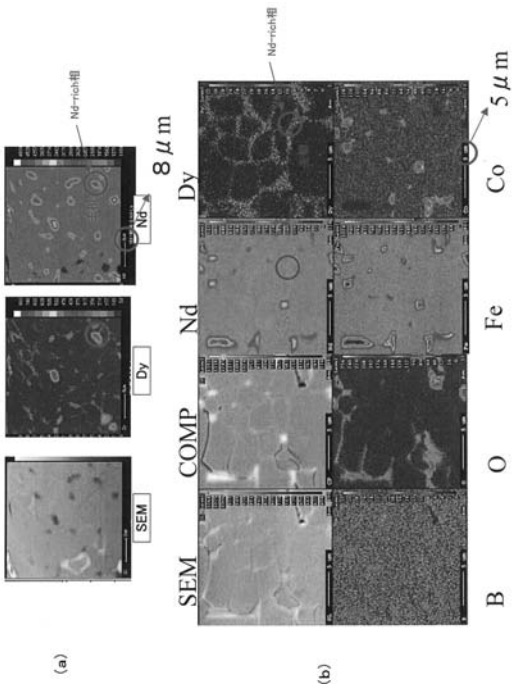
(21)出願番号　特願2009-94068(P2009-94068)
(22)出願日　平成21年4月8日(2009.4.8)

(71)出願人　000231464
株式会社アルバック
神奈川県茅ヶ崎市萩園２５００番地
(74)代理人　110000305
特許業務法人青莪
(72)発明者　永田　浩
千葉県山武市横田５２３　株式会社アルバック千葉超材料研究所内
(72)発明者　新垣　良憲
千葉県山武市横田５２３　株式会社アルバック千葉超材料研究所内

Ｆターム(参考)　4K018 AA27 BA18 BB04 CA04 DA18 FA11 FA23 KA45
5E040 AA04 BD01 CA01 HB11 HB19
5E062 CD04 CG01 CG07

(54)【発明の名称】ネオジウム鉄ボロン系の焼結磁石

(57)【要約】
【課題】　極めて高い保磁力を有する高性能なネオジウム鉄ボロン系の焼結磁石を提供する。
【解決手段】　本発明のネオジウム鉄ボロン系の焼結磁石は、ネオジウム、プラセオジウム、ジスプロシウム及びテルビウムのうち少なくとも１つを含む希土類元素を有する合金原料を磁場配向させて液相焼結してなるものであり、焼結磁石表面に付着させたジスプロシウム及びテルビウムのうち少なくとも一方を熱処理により焼結磁石の結晶粒界に拡散させることで、前記焼結磁石の結晶粒界のネオジウムの濃度が主相のものより低く、かつ、前記結晶粒界のジスプロシウムまたはテルビウムの濃度が主相のもの高い組成を備える。
【選択図】　図４



【特許請求の範囲】
【請求項１】
ネオジウム、プラセオジウム、ジスプロシウム及びテルビウムのうち少なくとも１つを含む希土類元素を有する合金原料を磁場配向させて液相焼結してなるネオジウム鉄ボロン系の焼結磁石であって、
前記焼結磁石表面に付着させたジスプロシウム及びテルビウムのうち少なくとも一方を熱処理により焼結磁石の結晶粒界に拡散させることで、前記焼結磁石の結晶粒界のネオジウムの濃度が主相のものより低く、かつ、前記結晶粒界のジスプロシウムまたはテルビウムの濃度が主相のもの高い組成を備えることを特徴とするネオジウム鉄ボロン系の焼結磁石。
【請求項２】
前記結晶粒界のジスプロシウムまたはテルビウムが磁石表面からその中心に向かって含有濃度が薄くなる分布を持って存在し、その表面にＤｙ及びＴｂの少なくとも一方が均一に存在し、かつ、酸素濃度が均一であることを特徴とする請求項１記載のネオジウム鉄ボロン系の焼結磁石。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、結晶粒界のみにＤｙやＴｂが拡散させてなる高性能なネオジウム鉄ボロン系の焼結磁石に関する。
【背景技術】
【０００２】
ネオジウム鉄ボロン系の焼結磁石（所謂、ネオジム磁石）は、鉄と、安価であって資源的に豊富で安定供給が可能なＮｄ、Ｂの元素の組み合わせからなることで安価に製造できると共に、高磁気特性（最大エネルギー積はフェライト系磁石の１０倍程度）を有することから、電子機器など種々の製品に利用され、ハイブリッドカー用のモーターや発電機などにも採用され、使用量が増えている。
【０００３】
Ｎｄ－Ｆｅ－Ｂ系の磁石は主に粉末冶金法で生産されており、この方法では、先ず、Ｎｄ、Ｆｅ、Ｂを所定の組成比で配合し、溶解、鋳造して合金原料を作製し、例えば水素粉砕工程により一旦粗粉砕し、引き続き、例えばジェットミル微粉砕工程により微粉砕して、合金原料粉末を得る。次いで、得られた合金原料粉末を磁界中で配向（磁場配向）させ、磁場を印加した状態で圧縮成形して成形体を得る。そして、この成形体を所定の条件下で焼結させて焼結磁石が作製される（特許文献１参照）。
【０００４】
上記方法で作製した焼結磁石は、一般に、$R_2Fe_{14}B$相たる主相（結晶粒）よりも結晶粒界の方がＲ（ネオジウム、プラセオジウム、ジスプロシウム及びテルビウムのうち少なくとも１つを含む希土類元素）の濃度が高い組成を有すること、つまり、結晶粒界に、主相のネオジウム濃度より高い濃度のＮｄリッチ相を有することが知られている（例えば、主相のネオジウム濃度が１４ａｔ％、結晶粒界のネオジウム濃度が６８ａｔ％）。
【０００５】
ところで、保磁力をさらに高めれば、磁石の厚みを薄くしても強い磁力を持ったものが得られることから、この種の焼結磁石利用製品自体の小型、軽量化や小電力化を図るためには、従来例のものより一層高い保磁力を有する高磁気特性の焼結磁石の開発が望まれている。
【０００６】
このような場合に、焼結磁石用の原料合金の成分組成を最適化して、磁束密度及び保磁力を向上させることが試みられているが、本発明者らの研究により、主相よりも結晶粒界の方がネオジウム濃度が高く、かつ、結晶粒界にジスプロシウムが濃化されている組成の場合には、保磁力を向上させることに限界があるとの知見を得た。

【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】
【特許文献１】特開２００４－６７６１号公報（例えば、従来技術の記載参照）
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
本発明は、以上の点に鑑み、極めて高い保磁力を有する高性能なネオジウム鉄ボロン系の焼結磁石を提供することを課題とするものである。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
上記課題を解決するために、本発明は、ネオジウム、プラセオジウム、ジスプロシウム及びテルビウムのうち少なくとも１つを含む希土類元素を有する合金原料を磁場配向させて液相焼結してなるネオジウム鉄ボロン系の焼結磁石であって、前記焼結磁石表面に付着させたジスプロシウム及びテルビウムのうち少なくとも一方を熱処理により焼結磁石の結晶粒界に拡散させることで、前記焼結磁石の結晶粒界のネオジウムの濃度が主相のものより低く、かつ、前記結晶粒界のジスプロシウムまたはテルビウムの濃度が主相のもの高い組成を備えることを特徴とする。
【００１０】
本発明によれば、結晶粒界のネオジウムの濃度が主相より小さくなることで、相対的に結晶粒周りのジスプロシウム量が増加するという利点があり、また、結晶粒界のジスプロシウムまたはテルビウムの濃度が主相のもの高いこと、つまり、Ｎｄより大きい４ｆ電子の磁気異方性を有し、Ｎｄと同じく負のスティーブンス因子を持つことで、主相の結晶磁気異方性を大きく向上させるジスプロシムまたはテルビウムが富化されたＤｙやＴｂのリッチ相を有することと相俟って極めて高い保磁力を有する高性能なネオジウム鉄ボロン系の焼結磁石となる。
【００１１】
本発明においては、前記結晶粒界のジスプロシムまたはテルビウムが磁石表面からその中心に向かって含有濃度が薄くなる分布を持って存在し、その表面にＤｙ及びＴｂの少なくとも一方が均一に存在し、かつ、酸素濃度が均一であるときに、特に高性能な焼結磁石となる。
【図面の簡単な説明】
【００１２】
【図１】本発明の焼結磁石を作製することに用いられる真空処理装置を概略的に示す断面図。
【図２】処理箱への焼結体と蒸発材料との積載を模式的に説明する斜視図。
【図３】真空蒸気処理の際の不活性ガスの導入と処理室内の加熱温度との関係を説明する図。
【図４】（ａ）は、従来品のＳＥＭ写真及びＥＰＭＡ写真。（ｂ）は、発明品のＳＥＭ写真及びＥＰＭＡ写真。
【図５】（ａ）乃至（ｇ）は、発明品の焼結磁石表面にＮｉメッキ層を形成した後の磁石表面付近のＳＥＭ写真及びＥＰＭＡ写真。
【図６】磁石表面からその中央に向かうＤｙの分布を示すグラフ。
【発明を実施するための形態】
【００１３】
以下、図面を参照して本発明の実施形態の永久磁石たるネオジウム鉄ボロン系の焼結磁石Ｓを説明する。
【００１４】
Ｎｄ、Ｐｒ、Ｄｙ及びＴｂうち少なくとも１つを含む希土類元素Ｒを有する焼結磁石Ｓは次のように作製される。即ち、例えば、Ｆｅ、Ｎｄ、Ｂが所定の組成比となるように、

工業用純鉄、金属ネオジウム、低炭素フェロボロンを配合して真空誘導炉を用いて溶解し、急冷法、例えばストリップキャスト法により０．０５ｍｍ～０．５ｍｍの合金原料を先ず作製する。あるいは、遠心鋳造法で５～１０ｍｍ程度の厚さの合金原料を作製してもよく、配合の際に、Ｄｙ、Ｔｂ、Ｐｒ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｎｂ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｇａ等を添加しても良い。希土類元素の合計含有量を２８．５％より多くし、α鉄が生成しないインゴットとする。

【００１５】

次いで、作製した合金原料を、公知の水素粉砕工程により粗粉砕し、引き続き、ジェットミル微粉砕工程により窒素ガス雰囲気中で微粉砕し、平均粒径３～１０μｍの合金原料粉末を得る。この合金原料粉末を、公知の圧縮成形機を用いて磁界中で所定形状に圧縮成形する。そして、圧縮成形機から取出した成形体を、図示省略した焼結炉内に収納し、真空中で所定温度（例えば、１０５０℃）で所定時間焼結（焼結工程）し、一次焼結体を得る。

【００１６】

次いで、作製した一次焼結体を、図示省略した真空熱処理炉内に収納し、真空雰囲気にて所定温度に加熱する。加熱温度は９００℃以上で、焼結温度未満の温度に設定する。９００℃より低い温度では、希土類元素の蒸発速度が遅く、また、焼結温度を超えると、異常粒成長が起こり、磁気特性が大きく低下する。また、炉内の圧力を10^{-3}Ｐａ以下の圧力に設定する。10^{-3}Ｐａより高い圧力では、希土類元素を効率よく蒸発させることができない。

【００１７】

これにより、一定温度下での蒸気圧の相違により（例えば、１０００℃において、Ｎｄの蒸気圧は10^{-3}Ｐａ、Ｆｅの蒸気圧は10^{-5}Ｐａ、Ｂの蒸気圧は10^{-13}Ｐａ）、一次焼結体の希土類リッチ相中の希土類元素のみが蒸発する。その結果、Ｎｄリッチ相の割合が減少して、磁気特性を示す最大エネルギー積（（ＢＨ）ｍａｘ）及び残留磁束密度（Ｂｒ）が向上した二次焼結体Ｓ１が作製される。

【００１８】

ここで、高性能磁石を得るには、希土類元素Ｒの含有量を２８．５ｗｔ％未満、または、希土類元素Ｒの平均濃度の減少量を０．５重量％以上となるまで加熱処理する。そして、このようにして得た二次焼結体Ｓ１に対し真空蒸気処理を施す。この真空蒸気処理を施す真空蒸気処理装置を図１を用いて以下に説明する。

【００１９】

図１を参照して、真空蒸気処理装置１は、ターボ分子ポンプ、クライオポンプ、拡散ポンプなどの真空排気手段２を介して所定圧力（例えば1×10^{-5}Ｐａ）まで減圧して保持できる真空チャンバ３を有する。真空チャンバ３内には、後述する処理箱の周囲を囲う断熱材４１とその内側に配置した発熱体４２とから構成される加熱手段４が設けられる。断熱材４１は、例えばＭｏ製であり、また、発熱体４２としては、Ｍｏ製のフィラメント（図示せず）を有する電気ヒータであり、図示省略した電源からフィラメントに通電し、抵抗加熱式で断熱材４１により囲繞され処理箱が設置される空間５を加熱できる。この空間５には、例えばＭｏ製の載置テーブル６が設けられ、少なくとも１個の処理箱７が載置できるようになっている。

【００２０】

処理箱７は、上面を開口した直方体形状の箱部７１と、開口した箱部７１の上面に着脱自在な蓋部７２とから構成されている。蓋部７２の外周縁部には下方に屈曲させたフランジ７２ａがその全周に亘って形成され、箱部７１の上面に蓋部７２を装着すると、フランジ７２ａが箱部７１の外壁に嵌合して（この場合、メタルシールなどの真空シールは設けていない）、真空チャンバ３と隔絶された処理室７０が画成される。そして、真空排気手段２を作動させて真空チャンバ３を所定圧力（例えば、1×10^{-5}Ｐａ）まで減圧すると、処理室７０が真空チャンバ３より一桁高い圧力（例えば、5×10^{-4}Ｐａ）まで減圧される。これにより、付加的な真空排気手段を必要とすることなく、処理室７０内を適

宜所定の真空圧に減圧できる。

【００２１】

図２に示すように、処理箱７の箱部７１には、二次焼結体Ｓ１及び蒸発材料ｖが相互に接触しないようにスペーサー８を介在させて上下に積み重ねて両者が収納される。スペーサー８は、箱部７１の横断面より小さい面積となるように複数本の線材８１（例えばφ０．１～１０ｍｍ）を格子状に組付けて構成したものであり、その外周縁部が略直角に上方に屈曲されている。この屈曲した箇所の高さは、真空蒸気処理すべき二次焼結体Ｓ１の高さより高く設定されており、本実施の形態においては、この屈曲した外周縁部が、上側に設置される蒸発材料ｖとの間で空間を確保する支持片９を構成する。そして、このスペーサー８の水平部分に複数個の二次焼結体Ｓ１が等間隔で並べて載置される。

【００２２】

ここで、二次焼結体Ｓ１と蒸発材料ｖとの上下方向の間隔が０．３～１０ｍｍ、より好ましくは０．３～２ｍｍの範囲にの範囲になるように支持片９の高さを設定することが好ましい。これにより、Ｄｙ原子が理想的に供給され、磁化および保磁力が一層向上または回復し、かつ、減磁曲線の角型性が損なわれることのない高性能磁石が生産性良く得られる。なお、支持片９に加えてまたは変えて、例えばＭｏ製の中実筒体からなる高さ調節用治具（図示せず）を蒸発材料ｖとスペーサー８の水平部分との間に立設し、上記間隔を調節する構成を採用してもよい。

【００２３】

また、蒸発材料ｖとしては、主相の結晶磁気異方性を大きく向上させるＤｙ及びＴｂまたはこれらに、Ｎｄ、Ｐｒ、Ａｌ、Ｃｕ及びＧａ等の一層保磁力を高める金属を配合した合金（Ｄｙ、Ｔｂの質量比が５０％以上）が用いられ、上記各金属を所定の混合割合で配合した後、例えばアーク溶解炉で溶解した後、所定の厚さの板状に形成されている。この場合、蒸発材料ｖは支持片９の全周で支持されるような面積を有する。

【００２４】

そして、箱部７１の底面に板状の蒸発材料ｖを設置した後、その上側に、二次焼結体Ｓ１を載置したスペーサー８を載置し、さらに、支持片９の上端で支持されるように他の板状の蒸発材料ｖを設置する。このようにして、処理箱７の上端部まで蒸発材料ｖと二次焼結体Ｓ１の複数個が並置されたスペーサー８とを階層状に交互に積み重ねていく。尚、最上階のスペーサー８の上方においては、蓋部７２が近接して位置するため、蒸発材料ｖを省略することもできる。

【００２５】

これにより、１個の処理箱７内に収納される二次焼結体Ｓ１の数を増加させて（積載量が増加する）、量産性を高めることができる。また、本実施形態のように、スペーサー８（同一平面）に並置した二次焼結体Ｓ１の上下を板状の蒸発材料ｖで挟む所謂サンドイッチ構造としたため、処理室７０内で全ての二次焼結体Ｓ１の近傍に蒸発材料ｖが位置し、当該蒸発材料ｖを蒸発させたときに、この蒸発させた金属原子が各二次焼結体Ｓ１表面に供給されて付着するようになる。

【００２６】

その結果、ＤｙやＴｂ原子を焼結磁石の結晶粒界及び／または結晶粒界相に拡散させて、磁化および保磁力を向上または回復させるという真空蒸気処理の効果が損なわれることはない。それに加えて、スペーサー８と板状の蒸発材料ｖとを重ねて行くだけで、二次焼結体Ｓ１の直上に積み重ねられる蒸発材料ｖとの間に所定の空間が確保されて両者の相互の接触が防止でき、処理箱７に蒸発材料ｖと二次焼結体Ｓ１とを収納していくための作業性がよい。

【００２７】

処理箱７やスペーサー８は、Ｍｏ製の他、例えば、Ｗ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａまたはこれらの合金（希土類添加型Ｍｏ合金、Ｔｉ添加型Ｍｏ合金などを含む）やＣａＯ、Y_2O_3、或いは希土類酸化物から製作するか、またはこれらの材料を他の断熱材の表面に内張膜として成膜したものから構成できる。これにより、ＤｙやＴｂと反応してその表面に反応生

成物が形成されることが防止できてよい。

【００２８】

また、上記のように、処理箱７内においてサンドイッチ構造で蒸発材料ｖと二次焼結体Ｓ１とを上下に積み重ねた状態で、蒸発材料ｖを蒸発させると、蒸発した金属原子の直進性の影響を強く受ける虞がある。つまり、二次焼結体Ｓ１のうち、蒸発材料ｖと対向した面に金属原子が局所的に付着し易くなり、また、二次焼結体Ｓ１のスペーサー８との当接面において線材８１の影となる部分にＤｙやＴｂが供給され難くなる。このため、上記真空蒸気処理を施すと、得られた焼結磁石Ｓには局所的に保磁力の高い部分と低い部分とが存在し、その結果、減磁曲線の角型性が損なわれる。

【００２９】

本実施形態では、真空チャンバ３に不活性ガス導入手段を設けた。不活性ガス導入手段は、断面材４１で囲繞された空間５に通じるガス導入管１０を有し、ガス導入管１０が図示省略したマスフローコントローラを介して不活性ガスのガス源に連通している。そして、真空蒸気処理の間において、Ｈｅ、Ａｒ、Ｎｅ、Ｋｒ等の不活性ガスを一定量で導入するようにした。真空蒸気処理中に不活性ガスの導入量を変化させるようにしてもよい（当初に不活性ガスの導入量を多くし、その後に少なくしたり若しくは当初に不活性ガスの導入量を少なくし、その後に多くしたり、または、これらを繰り返す）。不活性ガスは、例えば、蒸発材料ｖが蒸発を開始後や設定された加熱温度に達した後に導入され、設定された真空蒸気処理時間の間またはその前後の所定時間だけ導入すればよい。また、不活性ガスを導入したとき、真空チャンバ３内の不活性ガスの分圧が調節できるように、真空排気手段２に通じる排気管に開閉度が調節自在なバルブ１１を設けておくことが好ましい。

【００３０】

これにより、空間５に導入された不活性ガスが処理箱７内にも導入され、このとき、ＤｙやＴｂの金属原子の平均自由行程が短いことから、不活性ガスにより処理箱７内で蒸発した金属原子が拡散し、直接焼結体Ｓ１表面に付着する金属原子の量が減少すると共に、複数の方向から焼結体Ｓ１表面に供給されるようになる。このため、二次焼結体Ｓ１と蒸発材料ｖとの間の間隔が狭い場合（例えば５ｍｍ以下）でも、線材８１の影となる部分まで蒸発したＤｙやＴｂが回り込んで付着する。その結果、ＤｙやＴｂの金属原子が結晶粒内に過剰に拡散し、最大エネルギー積及び残留磁束密度を低下させることを防止できる。さらに、局所的に保磁力の高い部分と低い部分とが存在することが抑制でき、減磁曲線の角型性が損なわれることを防止できる。

【００３１】

次に、図３を参照して、蒸発材料ｖとしてＤｙを用い、昇温工程、蒸気処理工程及びアニール工程の各工程を経て行われる本実施形態の二次焼結体Ｓ１への真空蒸気処理を説明する。

【００３２】

先ず、二次焼結体Ｓ１と板状の蒸発材料ｖとをスペーサー８を介して交互に積み重ねて箱部７１に両者を先ず設置する（これにより、処理室７０内で二次焼結体Ｓ１と蒸発材料ｖとが上下方向で０．３～１０ｍｍ、より好ましくは０．３～２ｍｍの範囲にだけ離間して配置される）。そして、箱部７１の開口した上面に蓋部７２を装着した後、真空チャンバ３内で加熱手段４によって囲繞された空間５内でテーブル６上に処理箱７を設置し（図２参照）、昇温工程が開始される。

【００３３】

昇温工程においては、真空排気手段２を介して真空チャンバ３を所定圧力（例えば、１×１０$^{-4}$Ｐａ）に達するまで真空排気して減圧し、（処理室７０は略半桁高い圧力まで真空排気される）、真空チャンバ３が所定圧力に達すると、加熱手段４を作動させて処理室７０を加熱する。この状態では、真空チャンバ３及び処理室７０内の圧力は略一定である。また、処理室７０内の圧力を真空排気手段２の排気速度を一定に保持する等により０．１Ｐａ以下、好ましくは１０$^{-2}$Ｐａ以下、より好ましくは１０$^{-4}$Ｐａ以下に保持する（図３中のＡ部参照）。この場合、例えば二次焼結体Ｓ１からの放出ガスにより圧力が

高くなる場合もあるが、以下のように不活性ガスを導入するまでの時間のうち約７割が上記圧力範囲に含まれればよい。これにより、二次焼結体Ｓ１に酸素などの不純物が取り込まれ難くなって、磁化および保磁力が一層向上または回復できる。

【００３４】

処理室７０内の温度が所定温度に達すると、処理室７０のＤｙが、処理室７０と略同温まで加熱されて蒸発を開始し、処理室７０内にＤｙ蒸気雰囲気が形成されるので、蒸発温度になる前に１～１００ｋＰａの不活性ガスを導入してＤｙの蒸発を抑制する。

【００３５】

そして、Ｄｙの蒸発開始後、処理室７０内の温度が所定温度に達すると、バルブ１１の開度を調節して、真空チャンバ３内の不活性ガスの圧力を調節する。このとき、不活性ガスが処理箱７内にも導入され、当該不活性ガスにより処理室７０内で蒸発した金属原子が拡散される。

【００３６】

Ｄｙが蒸発を開始した場合、二次焼結体Ｓ１とＤｙとを相互に接触しないように配置されているため、溶けたＤｙが、表面Ｎｄリッチ相が溶けた二次焼結体Ｓ１に直接付着することはない。そして、略一定な温度で所定時間保持する蒸気処理工程へと移行する。

【００３７】

蒸気処理工程では、処理箱７内で拡散されたＤｙ蒸気雰囲気中のＤｙ原子が、直接または衝突を繰返して複数の方向から、Ｄｙと略同温まで加熱された二次焼結体Ｓ１表面略全体に向かって供給されて付着し、この付着したＤｙが二次焼結体Ｓ１の結晶粒界及び／または結晶粒界相に拡散される。

【００３８】

ここで、Ｄｙ層（薄膜）が形成されるように、Ｄｙ蒸気雰囲気中のＤｙ原子が二次焼結体Ｓ１の表面に供給されると、二次焼結体Ｓ１表面で付着して堆積したＤｙが再結晶したとき、磁石表面を著しく劣化させ（表面粗さが悪くなる）、また、処理中に略同温まで加熱されている二次焼結体Ｓ１表面に付着して堆積したＤｙが溶解して磁石表面に近い領域における粒界内に過剰に拡散し、磁気特性を効果的に向上または回復させることができない。

【００３９】

つまり、二次焼結体Ｓ１表面にＤｙの薄膜が一度形成されると、薄膜に隣接した磁石表面の平均組成はＤｙリッチ組成となり、Ｄｙリッチ組成になると、液相温度が下がり、磁石表面が溶けるようになる（即ち、主相が溶けて液相の量が増加する）。その結果、磁石表面付近が溶けて崩れ、凹凸が増加することとなる。その上、Ｄｙが多量の液相と共に結晶粒内に過剰に侵入し、磁気特性を示す最大エネルギー積及び残留磁束密度がさらに低下する。

【００４０】

本実施の形態では、蒸発材料ｖがＤｙであるとき、このＤｙの蒸発量をコントロールするため、加熱手段４を制御して処理室７０内の温度を８００℃～１０５０℃、好ましくは８５０℃～９５０℃の範囲に設定することとした（例えば、処理室内温度が９００℃～１０００℃のとき、Ｄｙの飽和蒸気圧は約1×10^{-2}～1×10^{-1}Ｐａとなる）。

【００４１】

処理室７０内の温度（ひいては、二次焼結体Ｓ１の加熱温度）が８００℃より低いと、磁石表面に付着したＤｙ原子の結晶粒界及び／または結晶粒界層への拡散速度が遅くなり、磁石表面に薄膜が形成される前に結晶粒界及び／または結晶粒界相に拡散させて均一に行き渡らせることができない。他方、１０５０℃を超えた温度では、Ｄｙの蒸気圧が高くなって蒸気雰囲気中のＤｙ原子が磁石表面に過剰に供給される虞がある。また、Ｄｙが結晶粒内に拡散する虞があり、Ｄｙが結晶粒内に拡散すると、結晶粒内の磁化を大きく下げるため、最大エネルギー積及び残留磁束密度がさらに低下することになる。

【００４２】

それに併せて、バルブ１１の開閉度を変化させて、真空チャンバ３内の導入した不活性

ガスの分圧が１ｋＰａ～３０ｋＰａの範囲となるようにした。１ｋＰａより低いと、Ｄｙの強い直進性の影響を受けて、Ｄｙ原子が局所的に二次焼結体Ｓ１に付着し、減磁曲線の角型性が損なわれる。他方、３０ｋＰａを超えると、不活性ガスによりＤｙの蒸発が抑制され、Ｄｙ原子が効率よく磁石表面に供給されず、処理時間が過剰に長くなる。

【００４３】

これにより、Ａｒなどの不活性ガスの分圧を調節してＤｙの蒸発量をコントロールし、当該不活性ガスの導入によって、蒸発したＤｙ原子を処理箱内で拡散させることで、二次焼結体Ｓ１へのＤｙ原子の供給量を抑制しながらその表面全体にＤｙ原子を付着させることと、二次焼結体Ｓ１を所定温度範囲で加熱することによって拡散速度が早くなることとが相俟って、磁石表面に付着したＤｙ原子を、磁石表面で堆積してＤｙ層（薄膜）を形成する前に結晶粒界及び／または結晶粒界相に効率よく拡散させて均一に行き渡らせることができる。

【００４４】

その結果、磁石表面が劣化することが防止され、また、磁石表面に近い領域の粒界内にＤｙが過剰に拡散することが抑制され、結晶粒界相にＤｙリッチ相（Ｄｙを５～８０％の範囲で含む相）を有し、さらには結晶粒の表面付近にのみＤｙが拡散することで、磁化および保磁力が効果的に向上または回復する。

【００４５】

また、処理室７０を10^{-4}Ｐａまで真空引きし、昇温工程においても所定圧力に保持し、その後に不活性ガスを導入しつつ真空蒸気処理を施すことで、磁石表面に酸素などの不純物が取り込まれ難くなり、焼結磁石Ｓの酸素含有量は、当該真空蒸気処理前の二次焼結体Ｓ１と略同等であり、その上、仕上げ加工が不要な生産性に優れたものとなる。

【００４６】

それに加えて、当該処理箱７内で蒸発した金属原子が拡散されて存在し、二次焼結体Ｓ１が、細い線材８１を格子状に組付けたスペーサー８に載置され、当該二次焼結体Ｓ１と蒸発材料ｖとの間の間隔が狭い場合でも、線材８１の影となる部分まで蒸発したＤｙやＴｂが回り込んで付着する。その結果、局所的に保磁力の高い部分と低い部分とが存在することが抑制でき、二次焼結体Ｓ１に上記真空蒸気処理を施しても減磁曲線の角型性が損なわれることを防止でき、高い量産性を達成できる。

【００４７】

磁石表面へのＤｙ原子の供給量を調節する時間を４～１００時間の範囲とする。４時間より短い時間では、結晶粒界及び／または結晶粒界相に金属原子を効率よく拡散させることができず、減磁曲線の角型性が損なわれる。他方、１００時間を超えると、磁石表面付近の結晶粒内に金属原子が入り込み、局所的に保磁力の高い部分と低い部分とが生じ、上記同様に減磁曲線の角型性が損なわれる。

【００４８】

最後に、上記ような処理が所定時間だけ実施されると、アニール工程へと移行する。アニール工程においては、加熱手段４の作動を停止させると共に、ガス導入手段による不活性ガスの導入を一旦停止する。引き続き、不活性ガスを再度導入し（１００ｋＰａ）、蒸発材料ｖの蒸発を停止させる。これにより、Ｄｙの蒸発が止まり、その供給が止まる。なお、不活性ガスの導入を停止せず、その導入量のみを増加させて蒸発を停止させるようにしてもよい。そして、処理室７０内の温度を例えば５００℃まで一旦下げる。引き続き、加熱手段４を再度作動させ、処理室７０内の温度を４５０℃～６５０℃の範囲に設定し、一層保磁力を向上または回復させるために、熱処理を施す。そして、略室温まで急冷し、処理箱７を真空チャンバ３から取り出す。

【００４９】

ここで、図４(ａ)は、市販品の磁石（従来品：分析結果組成３０Ｎｄ－１Ｂ－１Ｃｏ－０．０５Ｃｕ－０．０２Ａｌ－Ｂａｌ．Ｆｅ）のＳＥＭ写真及びＥＰＭＡ写真（Ｄｙ元素及びＮｄ元素のカラーマッピング分析）である。図４（ｂ）は、二次焼結体Ｓ１に対し上述の真空蒸気処理を施した後の本発明品の焼結磁石ＳのＳＥＭ写真及びＥＰＭＡ写真（Ｎ

ｄ元素、Ｄｙ元素、Ｂ元素、Ｏ元素、Ｆｅ元素及びＣｏ元素のカラーマッピング分析）である。更に、図５には、Ｎｉメッキ処理をさらに施した後の本発明品のＳＥＭ写真及びＥＰＭＡ写真（Ｎｄ元素、Ｄｙ元素、Ｂ元素、Ｏ元素、Ｆｅ元素及びＣｏ元素のカラーマッピング分析）が示され、図６は、磁石表面からその中央に向かうＤｙ分布のライン分析結果を示すグラフが示されている。

【００５０】

これによれば、従来品では、結晶粒界に主相のネオジウム濃度より高い濃度のＮｄリッチ相を有することが確認でき（図４（ｂ）参照）、真空蒸気処理を施す前の二次焼結体Ｓ２が略同等の組成を有するものと推測される。それに対しては、発明品では、結晶粒界に、主相よりＮｄ濃度が低いが、Ｎｄが富化された相が存在し、また、Ｄｙ原子が磁石の結晶粒界及び／または結晶粒界相に磁石表面からその中心に向かって含有濃度が薄くなる分布を持って均一に拡散していることが確認された（図４（ａ）、図５（ｆ）及び図６参照）。

【００５１】

このことは、主相（結晶粒）よりも結晶粒界の方が、格子欠陥が多く、拡散係数が大きいため、Ｄｙ原子を拡散させたときに、Ｄｙが主に二次焼結体Ｓ２のＮｄリッチ層（結晶粒界）を介して拡散する。その結果、Ｎｄリッチ層にＤｙが多く存在することで相対的にＮｄリッチ層のＮｄ濃度が主相よりも低くなり、また、Ｄｙを拡散させる際に、二次焼結体Ｓ１を加熱しているので、その間二次焼結体の結晶が粒成長し、結晶粒界相のＮｄを結晶粒内に取り込まれていると考えられ、このような組成を有することで、保磁力が飛躍的に向上するものと考えられる。

【００５２】

また、ＤｙやＴｂを拡散させるのに当たり、公知の方法、つまり、スパッタ法等によりＤｙ膜を一旦形成した後、熱処理を施してＤｙを結晶粒界及び／または結晶粒界相に拡散させた場合、磁石表面に必ずＤｙが富化された層が残るが、発明品では、磁石表面にＤｙが富化された層が存在せず（Ｄｙの濃度が均一になる）、Ｄｙからなる薄膜が形成される前にＤｙが結晶粒界及び／または結晶粒界相に拡散していることが判る（図５（ｆ）及び図６参照）。

【００５３】

さらに、従来品では、Ｄｙを成膜した後に、拡散のための熱処理を行うことで表面劣化層が形成されることから、この表面劣化層を機械加工で除去すると、磁石表面付近の酸素含有量が増加するが、発明品では、表面劣化層が存在せず（磁石表面が研磨面ではない）、磁石内で酸素が均一に存在していることが判る（酸素濃度が濃くなった部分が局所的に存在しない：図５（ｇ）参照）。さらに、従来品では、磁石表面がＤｙで富化されていることから、磁石内のＮｄの分布に濃淡が見られるが、発明品では、磁石内に略均等にＮｄが分布していることが判る（図５（ｄ）参照）。

【００５４】

以上の効果を確認するために、図１に示す真空蒸気処理装置１を用い、次の焼結体Ｓに真空蒸気処理を施して焼結磁石Ｓを得た。焼結体としては、工業用純鉄、金属ネオジウム、低炭素フェロボロンを用い、１９Ｎｄ－０．９６Ｂ－０．５Ｃｏ－０．１５Ｃｕ－０．１Ａｌ－０．１５Ｚｒ－０．１Ｇａ－Ｂａｌ Ｆｅ、配合組成（重量％）となるようにして、真空誘導溶解を行い、ストリップキャスティング法で厚さ約０．３ｍｍの薄片状インゴットを得た。次に、水素粉砕工程により一旦粗粉砕し、引き続き、例えばジェットミル微粉砕工程により微粉砕して、合金原料粉末を得た。

【００５５】

次に、公知の構造を有する横磁場圧縮成形装置を用いて、成形体を得て、次いで真空焼結炉にて１０５０℃の温度下で２時間焼結させて焼結磁石Ｓを得た。そして、ワイヤカットにより焼結磁石をφ１０×ｔ３ｍｍ（ｔ：配向方向）に切り出した。

【００５６】

次に、図１に示す真空蒸気処理装置１を用い、上記焼結体に対し、真空蒸気処理を施し

た。この場合、蒸発材料ｖとして厚さ０．５ｍｍで板状に形成したＤｙ（９９％）を用い、蒸発材料ｖと焼結体とをＷ製の処理箱７に収納することとした。そして、真空チャンバ３内の圧力が10^{-4}Ｐａに達した後、加熱手段４を作動させ、処理室７０内の温度を９５０℃、不活性ガスたるＡｒの分圧６０００Ｐａ、処理時間を１２時間に設定して上記処理を行った。

【００５７】

その結果、得られた焼結磁石Ｓの磁気特性（ＢＨカーブトレーサーにより）を測定したところ、最大エネルギー積が５０．５ＭＧＯｅ、残留磁束密度が１４．６ｋＧ、保磁力が１９．７ｋＯｅという極めて高性能なものであることが確認された。

【００５８】

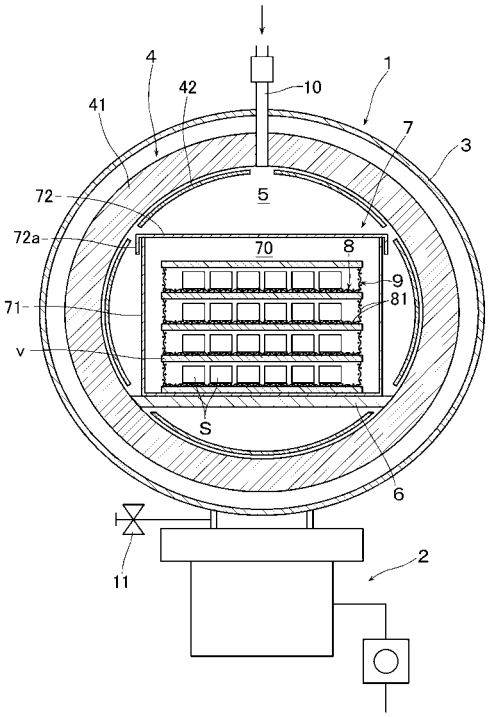
上記実施の形態では、二次焼結体Ｓ１を得た後に真空蒸気処理を施して本発明の焼結磁石Ｓを作製したが、同一の組成を備えたものが得られるのであれば、その方法は特に限定されるものではない。また、上記実施形態では、結晶粒界に拡散させるものとしてＤｙを用いるものを例として説明したが、Ｔｂを用いることができる。更に、二次焼結体としては、酸素含有量が少ない程、ＤｙやＴｂの結晶粒界及び／または結晶粒界相への拡散速度が早くなるため、焼結磁石Ｓ自体の酸素含有量が３０００ｐｐｍ以下、好ましくは２０００ｐｐｍ以下、より好ましくは１０００ｐｐｍ以下であればよい。

【符号の説明】

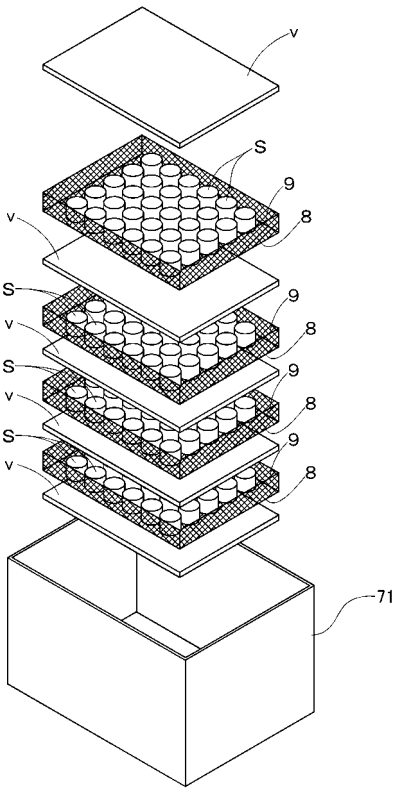
【００５９】

１　真空蒸気処理装置
Ｓ　焼結磁石
Ｓ１　二次焼結体
ｖ　蒸発材料

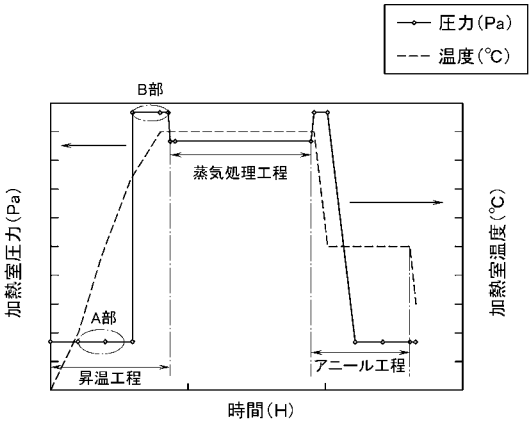
【図１】



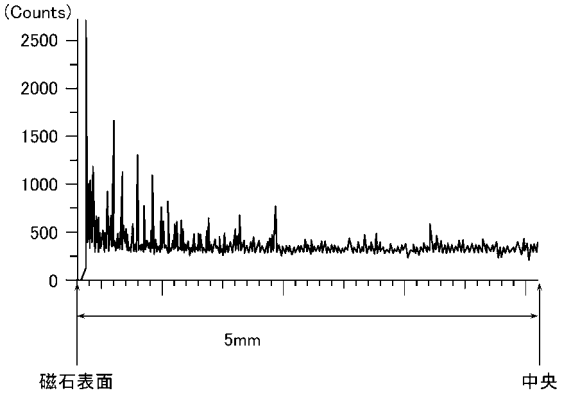
【図２】



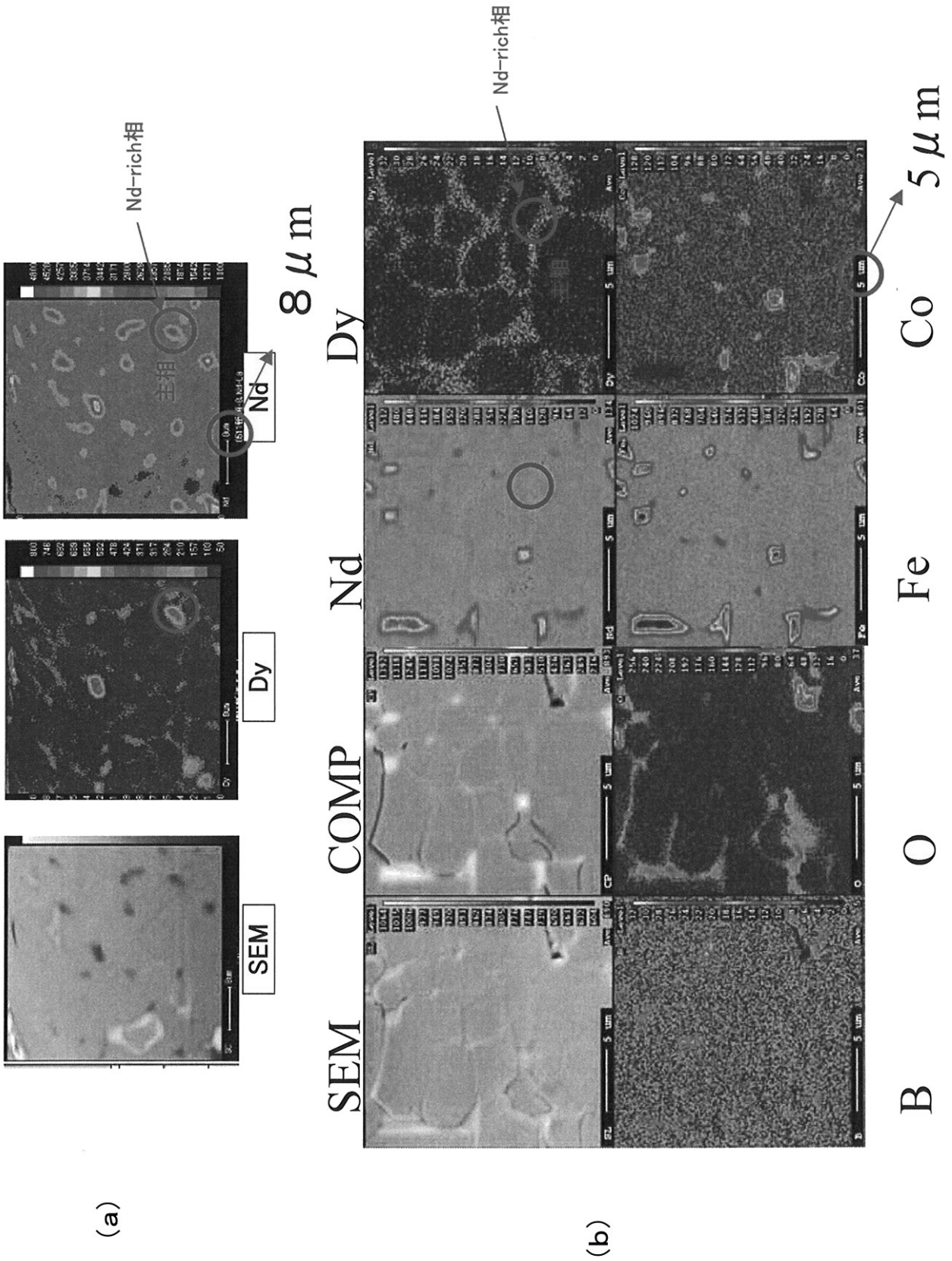
【図３】


圧力(Pa)
温度(℃)
B部
蒸気処理工程
加熱室圧力(Pa)
加熱室温度(℃)
A部
昇温工程
アニール工程
時間(H)

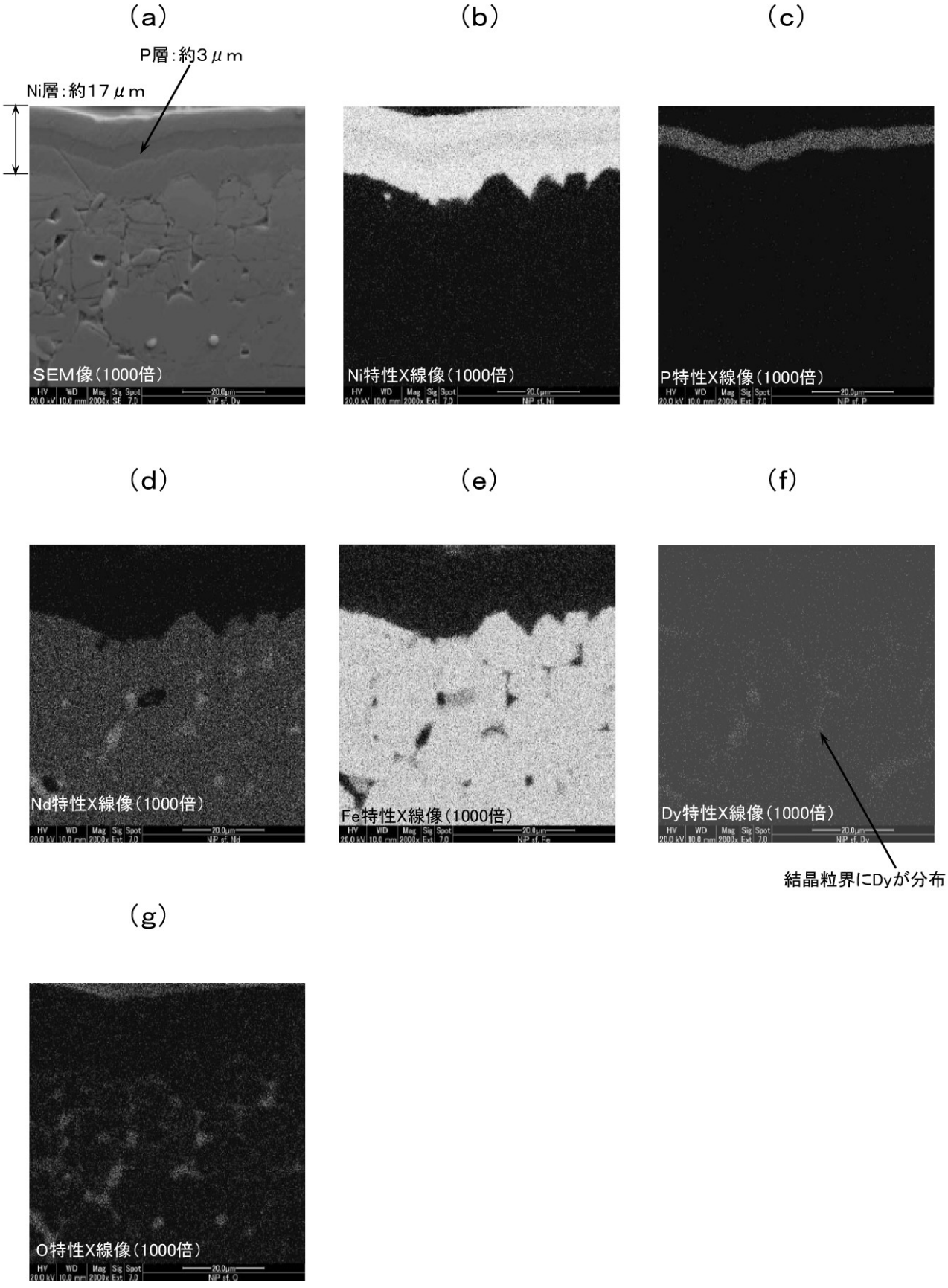
【図６】


(Counts)
2500
2000
1500
1000
500
0
5mm
磁石表面
中央

【図４】



【図５】


(a)
(b)
(c)
P層:約3μm
Ni層:約17μm
SEM像(1000倍)
Ni特性X線像(1000倍)
P特性X線像(1000倍)
(d)
(e)
(f)
Nd特性X線像(1000倍)
Fe特性X線像(1000倍)
Dy特性X線像(1000倍)
結晶粒界にDyが分布
(g)
O特性X線像(1000倍)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
B22F	*1/00*	*(2006.01)*	C22C	33/02	K	
B22F	*3/00*	*(2006.01)*	B22F	1/00	Y	
B22F	*3/02*	*(2006.01)*	B22F	3/00	F	
B22F	*3/24*	*(2006.01)*	B22F	3/02	R	
B22F	*3/10*	*(2006.01)*	B22F	3/24	K	
C22C	*28/00*	*(2006.01)*	B22F	3/10	１０１	
			C22C	28/00	A	