

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4586937号
(P4586937)

(45) 発行日 平成22年11月24日(2010.11.24)

(24) 登録日 平成22年9月17日(2010.9.17)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 F 1/053 (2006.01)
 B 2 2 F 3/24 (2006.01)
 C 2 2 C 38/00 (2006.01)
 C 2 3 C 22/34 (2006.01)
 H O 1 F 1/08 (2006.01)

H O 1 F 1/04 H
 B 2 2 F 3/24 J
 B 2 2 F 3/24 B
 B 2 2 F 3/24 1 O 2
 C 2 2 C 38/00 3 O 3 D

請求項の数 6 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-506724 (P2010-506724)
 (86) (22) 出願日 平成21年6月30日(2009.6.30)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2009/061913
 (87) 国際公開番号 W02010/001878
 (87) 国際公開日 平成22年1月7日(2010.1.7)
 審査請求日 平成22年2月15日(2010.2.15)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-176029 (P2008-176029)
 (32) 優先日 平成20年7月4日(2008.7.4)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-176033 (P2008-176033)
 (32) 優先日 平成20年7月4日(2008.7.4)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000005083
 日立金属株式会社
 東京都港区芝浦一丁目2番1号
 (74) 代理人 100106611
 弁理士 辻田 幸史
 (74) 代理人 100087745
 弁理士 清水 善廣
 (74) 代理人 100098545
 弁理士 阿部 伸一
 (72) 発明者 新苗 稔展
 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金
 属株式会社熊谷製作所内
 (72) 発明者 吉村 公志
 大阪府三島郡島本町江川2-15-17
 日立金属株式会社磁性材料研究所内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐食性磁石およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

R - F e - B 系焼結磁石 (R は少なくとも N d を含む希土類元素) の表面に N d と酸素を含む化合物で構成される層を有し、さらにその表面に構成元素として Z r、N d、フッ素、酸素を少なくとも含有する化成被膜 (但しリンは含有しない) を有することを特徴とする耐食性磁石。

【請求項 2】

化成被膜の膜厚が 1 0 n m ~ 1 5 0 n m であることを特徴とする請求項 1 記載の耐食性磁石。

【請求項 3】

化成被膜の厚み方向における Z r 含量の最大値が 1 0 原子 % ~ 2 0 原子 % であることを特徴とする請求項 1 記載の耐食性磁石。

【請求項 4】

化成被膜の表面に樹脂被膜を有することを特徴とする請求項 1 記載の耐食性磁石。

【請求項 5】

R - F e - B 系焼結磁石 (R は少なくとも N d を含む希土類元素) に対し、 4 5 0 ~ 9 0 0 の温度範囲で熱処理を行った後、その表面に、構成元素として Z r、N d、フッ素、酸素を少なくとも含有する化成被膜 (但しリンは含有しない) を形成することを特徴とする耐食性磁石の製造方法。

【請求項 6】

10

20

耐熱性ボックスに磁石を収容して熱処理を行うことを特徴とする請求項5記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐食性が付与されたR - F e - B系焼結磁石およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

N d - F e - B系焼結磁石に代表されるR - F e - B系焼結磁石は、高い磁気特性を有していることから、今日様々な分野で使用されている。しかしながら、R - F e - B系焼結磁石は反応性の高い希土類金属：Rを含むため、大気中で酸化腐食されやすく、何の表面処理も行わずに使用した場合には、わずかな酸やアルカリや水分などの存在によって表面から腐食が進行して錆が発生し、それに伴って、磁石特性の劣化やばらつきを招く。さらに、錆が発生した磁石を磁気回路などの装置に組み込んだ場合、錆が飛散して周辺部品を汚染する恐れがある。

【0003】

R - F e - B系焼結磁石に対して耐食性を付与する方法は種々知られているが、その中に、磁石の表面に対して化成処理を行って化成被膜を形成する方法がある。例えば特許文献1には、リン酸塩被膜を化成被膜として磁石の表面に形成する方法が記載されており、この方法は、磁石に対して簡易に必要な耐食性を付与するための簡易防錆法として広く採用されている。

【特許文献1】特公平4 - 22008号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、特許文献1に記載されているようなR - F e - B系焼結磁石の表面に化成被膜を直接的に形成する方法は、これまで簡易防錆法の域を出るものではなく、腐食を招きやすい環境下においては、磁粉の脱粒や磁石の割れを起こしやすいことから、より耐食性に優れた化成被膜を形成する方法の開発が望まれていた。

そこで本発明は、リン酸塩被膜などの従来の化成被膜よりも耐食性に優れた化成被膜、具体的には、例えば温度：125℃，相対湿度：85%，圧力：2atmの条件や温度：120℃，相対湿度：100%，圧力：2atmの条件でのプレッシャークッカーテストなどの耐食性試験を行っても磁粉の脱粒や磁石の割れを防ぐことができる化成被膜を表面に有するR - F e - B系焼結磁石およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記の点に鑑みてなされた本発明の耐食性磁石は、請求項1記載の通り、R - F e - B系焼結磁石（Rは少なくともNdを含む希土類元素）の表面にNdと酸素を含む化合物で構成される層を有し、さらにその表面に構成元素としてZr、Nd、フッ素、酸素を少なくとも含有する化成被膜（但しリンは含有しない）を有することを特徴とする。

また、請求項2記載の耐食性磁石は、請求項1記載の耐食性磁石において、化成被膜の膜厚が10nm～150nmであることを特徴とする。

また、請求項3記載の耐食性磁石は、請求項1記載の耐食性磁石において、化成被膜の厚み方向におけるZr含量の最大値が10原子%～20原子%であることを特徴とする。

また、請求項4記載の耐食性磁石は、請求項1記載の耐食性磁石において、化成被膜の表面に樹脂被膜を有することを特徴とする。

また、本発明の耐食性磁石の製造方法は、請求項5記載の通り、R - F e - B系焼結磁石（Rは少なくともNdを含む希土類元素）に対し、450℃～900℃の温度範囲で熱処理を行った後、その表面に、構成元素としてZr、Nd、フッ素、酸素を少なくとも含有する化成被膜（但しリンは含有しない）を形成することを特徴とする。

また、請求項 6 記載の製造方法は、請求項 5 記載の製造方法において、耐熱性ボックスに磁石を収容して熱処理を行うことを特徴とする。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、リン酸塩被膜などの従来の化成被膜よりも耐食性に優れた化成被膜を表面に有する R - F e - B 系焼結磁石およびその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

10

【0007】

【図 1】実施例 1 における化成被膜のオージェ分光法による主相の上部の深さ方向分析の結果を示すチャートである。

【図 2】同、粒界相の上部の深さ方向分析の結果を示すチャートである。

【図 3】実施例 4 における熱処理によって磁石表面に形成された層のオージェ分光法による深さ方向分析の結果を示すチャートである。

【図 4】同、化成被膜の深さ方向分析の結果を示すチャートである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の耐食性磁石は、R - F e - B 系焼結磁石（R は少なくとも N d を含む希土類元素）の表面に、構成元素として Z r、N d、フッ素、酸素を少なくとも含有する化成被膜（但しリンは含有しない）を直接的に（換言すれば「他の被膜を介することなく」）有することを特徴とするものである。以下、R - F e - B 系焼結磁石（R は少なくとも N d を含む希土類元素）を単に「R - F e - B 系焼結磁石」や「磁石」と記することもある。

20

【0009】

本発明において処理対象となる R - F e - B 系焼結磁石（R は少なくとも N d を含む希土類元素）としては、例えば、切削加工や研削加工などの表面加工を行うことで所定寸法の形状に調整された段階のものが挙げられる。本発明の耐食性磁石は、このような処理対象となる磁石に対して事前に特別な人為的操作を行うことなく、その表面に所定の化成被膜を形成してなる耐食性磁石（第 1 態様）と、処理対象となる磁石に対して所定の熱処理を行なった後、その表面に所定の化成被膜を形成してなる耐食性磁石（第 2 態様）に大別される。以下、それぞれの態様の耐食性磁石についてその詳細を説明する。

30

【0010】

（第 1 態様）処理対象となる磁石に対して事前に特別な人為的操作を行うことなく、その表面に所定の化成被膜を形成してなる耐食性磁石

第 1 態様の耐食性磁石が有する化成被膜は、構成元素として Z r、N d、フッ素、酸素に加え、F e を少なくとも含有する（N d と F e は磁石の構成成分由来の元素である）。R - F e - B 系焼結磁石（R は少なくとも N d を含む希土類元素）の表面に、構成元素として Z r、N d、F e、フッ素、酸素を少なくとも含有する化成被膜（但しリンは含有しない）を形成する方法としては、例えば、少なくとも Z r およびフッ素を含有する水溶液を処理液として、これを磁石の表面に塗布した後、乾燥する方法が挙げられる。処理液の具体例としては、フルオロジルコニウム酸（ H_2ZrF_6 ）、フルオロジルコニウム酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩やアンモニウム塩などのような Z r およびフッ素を含む化合物を水に溶解して調製されたもの（さらにフッ化水素酸などを添加してもよい）が挙げられる。処理液の Z r 含量は、金属換算で 1 p p m ~ 2 0 0 0 p p m が望ましく、1 0 p p m ~ 1 0 0 0 p p m がより望ましい。含量が 1 p p m よりも少ないと化成被膜を形成できないおそれがあり、2 0 0 0 p p m よりも多いとコストの上昇を招くおそれがあるからである。また、処理液のフッ素含量は、フッ素濃度で 1 0 p p m ~ 1 0 0 0 0 p p m が望ましく、5 0 p p m ~ 5 0 0 0 p p m がより望ましい。含量が 1 0 p p m よりも少ないと磁石の表面が効率良くエッチングされないおそれがあり、1 0 0 0 0 p p m よりも

40

50

多いとエッチング速度が被膜形成速度よりも速くなり、均一な被膜形成が困難になるおそれがあるからである。処理液は、ジルコニウムテトラクロライド、Zrの硫酸塩や硝酸塩などのフッ素を含まないZr化合物と、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化水素アンモニウム、フッ化ナトリウム、フッ化水素ナトリウムなどのZrを含まないフッ素化合物を水に溶解して調製されたものであってもよい。なお、処理液には、化成被膜の構成元素であるNdとFeの供給源が含まれていてもよいし含まれていなくてもよい。これらの元素は、化成処理の過程で、R-Fe-B系焼結磁石（Rは少なくともNdを含む希土類元素）の表面がエッチングされることで磁石から溶出し、化成被膜に取り込まれるからである。処理液のpHは1～6に調整することが望ましい。pHが1未満であると磁石の表面が過剰にエッチングされるおそれがあり、6を越えると処理液の安定性に影響を及ぼすおそれがあるからである。

10

【0011】

処理液には上記の成分以外にも、化成処理反応性の向上、処理液の安定性の向上、化成被膜の磁石の表面への密着性の向上、磁石を部品に組み込む際に使用される接着剤との接着性の向上などを目的として、タンニン酸などの有機酸、酸化剤（過酸化水素、塩素酸およびその塩、亜硝酸およびその塩、硝酸およびその塩、タングステン酸およびその塩、モリブデン酸およびその塩など）、水溶性ポリアミド、ポリアリルアミンなどの水溶性樹脂などを添加してもよい。

【0012】

処理液はそれ自体が保存安定性に欠ける場合、要時調製されるものであってもよい。本発明において使用可能な市販の処理液としては、日本パーカライジング社が提供する、パルシード1000MAとAD-4990から調製されるパルシード1000（商品名）が挙げられる。

20

【0013】

R-Fe-B系焼結磁石の表面への処理液の塗布方法としては、浸漬法、スプレー法、スピコート法などを用いることができる。塗布の際、処理液の温度は20～80とすることが望ましい。該温度が20未満であると反応が進行しないおそれがあり、80を越えると処理液の安定性に影響を及ぼすおそれがあるからである。処理時間は、通常、10秒間～10分間である。

【0014】

30

磁石の表面に処理液を塗布した後、乾燥処理を行う。乾燥処理の温度は、50未満であると十分に乾燥することができない結果、外観の悪化を招くおそれや、磁石を部品に組み込む際に使用される接着剤との接着性に影響を及ぼすおそれがあり、250を越えると形成された化成被膜の分解が起こるおそれがある。従って、該温度は、50～250が望ましいが、生産性や製造コストの観点からは50～200がより望ましい。なお、通常、乾燥処理時間は5秒間～1時間である。

【0015】

上記の方法によって形成される、構成元素としてZr、Nd、Fe、フッ素、酸素を少なくとも含有する化成被膜（但しリンは含有しない）は、R-Fe-B系焼結磁石の表面に強固に密着しているため、膜厚が10nm以上であれば十分な耐食性を発揮する。化成被膜の膜厚の上限は限定されるものではないが、磁石自体の小型化に基づく要請や製造コストの観点から、150nm以下が望ましく、100nm以下がより望ましい。磁石の表面に形成されたこの化成被膜は、その厚みの外表面側半分の領域と磁石側半分の領域におけるZr含量を比較すると後者よりも前者の方が多いという特徴を有する。従って、外表面側半分の領域にはZrを含む化合物が多く含まれている。Zrを含む化合物としては、例えば耐食性に優れるZr酸化物が考えられるが、Zr酸化物の存在がこの化成被膜の耐食性に寄与していると推察される。なお、外表面側半分の領域の厚み方向におけるZr含量の最大値は5原子%～30原子%である。また、磁石の表面に形成されたこの化成被膜は、Nd含量とフッ素含量が磁石表面の主相（ $R_2Fe_{14}B$ 相）の上部よりも粒界相（Rリッチ相）の上部の方が多いという特徴を有する。従って、粒界相の上部の化成被膜に

40

50

は、処理液中のフッ素が粒界相に含まれるNdと反応することで生成するNdフッ化物が多く含まれていると考えられる。Ndフッ化物は化学的に非常に安定であるので、この化成被膜が耐食性に優れるのは、こうして生成したNdフッ化物が粒界相を覆うように存在することで、磁粉の脱粒や磁石の割れを防ぐことに寄与していることがその理由の1つとして推察される。なお、この化成被膜の磁石表面の粒界相の上部の厚み方向におけるフッ素含量の最大値は1原子%～5原子%である。

【0016】

(第2態様) 処理対象となる磁石に対して熱処理を行った後、その表面に所定の化成被膜を形成してなる耐食性磁石

第2態様の耐食性磁石が有する化成被膜は、構成元素としてZr、Nd、フッ素、酸素を少なくとも含有する(Ndは磁石の構成成分由来の元素である)。第1態様の耐食性磁石が有する化成被膜と異なり、Feはほとんど含まない(厚み方向におけるFe含量の最大値は3原子%程度に過ぎない)。この耐食性磁石の開発の出発点は、リン酸塩被膜などの従来の化成被膜を表面に有するR-Fe-B系焼結磁石に対してプレッシャークッカーテストなどの耐食性試験を行った後に磁粉の脱粒や磁石の割れが起こることの原因の1つとして、磁石表面の粒界相の直上における耐食性が十分でないということが挙げられるのではないかと考えたところにある。R-Fe-B系焼結磁石の表面は均一ではなく、主に主相($R_2Fe_{14}B$ 相)と粒界相(R-rich相)で構成されている。このうち、主相は比較的安定した耐食性を有するが、粒界相は主相に比較して耐食性に劣ることが知られており、耐食性試験を行うと磁粉の脱粒や磁石の割れが起こるのは、粒界相のRが磁石表面から溶出することを効果的に抑止できないことがその一因であると推察した。そこで、R-Fe-B系焼結磁石の表面を予め均質化してから化成被膜を形成すれば、磁石表面の粒界相が及ぼす耐食性への悪影響を回避できるとの考察から種々検討を行った結果、磁石に対して所定の温度範囲で熱処理を行うとその表面が均質化されること、その後構成元素としてZr、Nd、フッ素、酸素を少なくとも含有する化成被膜(但しリンは含有しない)を形成することで磁石に対して優れた耐食性を付与できることを知見した。

【0017】

処理対象となる磁石に対する熱処理は、例えば、450～900の温度範囲で行うことが望ましい。このような温度範囲で熱処理を行えば、粒界相のNdが磁石表面に染み出し、処理雰囲気中に存在する酸素ガスと反応して生成すると考えられるNdと酸素を含む化合物(例えばNd酸化物)で構成される層が熱処理層として磁石表面に形成されることで、表面全体を効率的に均質化することができる。通常、この層のNd含量は10原子%～50原子%であり、酸素含量は5原子%～70原子%である。この層の厚みは100nm～500nmが望ましい。薄すぎると磁石表面の粒界相が及ぼす耐食性への悪影響を回避することが困難になる一方、厚すぎると生産性の低下を招くといったおそれがあるからである。熱処理は、処理雰囲気中に酸素ガスが多量に存在すると磁石の腐食を招くおそれがあるので、酸素ガスの存在量の低減化が図られた、1Pa～10Pa程度の真空中、アルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気中、水素ガスなどの酸素との反応性を有する還元性ガス雰囲気中で行うことが望ましい。処理時間は、通常、5分間～40時間である。なお、処理対象となる磁石は、通常の磁石の製造工程に従えば、先に所望する磁気特性を保有させるための時効処理が行われたものであるが、この態様における熱処理に時効処理の目的を兼ね備えさせることで、所定寸法の形状に調整するための表面加工を行う前に時効処理を行うことを省略することができる。

【0018】

上記の熱処理を行った磁石の表面に、構成元素としてZr、Nd、フッ素、酸素を少なくとも含有する化成被膜(但しリンは含有しない)を形成する方法としては、例えば、少なくともZrおよびフッ素を含有する水溶液を処理液として、これを熱処理を行った磁石の表面に塗布した後、乾燥する方法が挙げられる。処理液の具体例としては、フルオロジルコニウム酸(H_2ZrF_6)、フルオロジルコニウム酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩やアンモニウム塩などのようなZrおよびフッ素を含む化合物を水に溶解して調

10

20

30

40

50

製されたもの（さらにフッ化水素酸などを添加してもよい）が挙げられる。処理液のZr含量は、金属換算で1ppm~2000ppmが望ましく、10ppm~1000ppmがより望ましい。含量が1ppmよりも少ないと化成被膜を形成できないおそれがあり、2000ppmよりも多いとコストの上昇を招くおそれがあるからである。また、処理液のフッ素含量は、フッ素濃度で10ppm~10000ppmが望ましく、50ppm~5000ppmがより望ましい。含量が10ppmよりも少ないと磁石の表面が効率良くエッチングされないおそれがあり、10000ppmよりも多いとエッチング速度が被膜形成速度よりも速くなり、均一な被膜形成が困難になるおそれがあるからである。処理液は、ジルコニウムテトラクロライド、Zrの硫酸塩や硝酸塩などのフッ素を含まないZr化合物と、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化水素アンモニウム、フッ化ナトリウム、フッ化水素ナトリウムなどのZrを含まないフッ素化合物を水に溶解して調製されたものであってもよい。なお、処理液には、化成被膜の構成元素であるNdの供給源が含まれていてもよいし含まれていなくてもよい。Ndは、化成処理の過程で、磁石表面に形成されたNdと酸素を含む化合物で構成される層の表面がエッチングされることでこの層から溶出し、化成被膜に取り込まれるからである。処理液のpHは1~6に調整することが望ましい。pHが1未満であると磁石の表面が過剰にエッチングされるおそれがあり、6を越えると処理液の安定性に影響を及ぼすおそれがあるからである。

【0019】

処理液には上記の成分以外にも、化成処理反応性の向上、処理液の安定性の向上、化成被膜の熱処理を行った磁石の表面への密着性の向上、磁石を部品に組み込む際に使用される接着剤との接着性の向上などを目的として、タンニン酸などの有機酸、酸化剤（過酸化水素、塩素酸およびその塩、亜硝酸およびその塩、硝酸およびその塩、タングステン酸およびその塩、モリブデン酸およびその塩など）、水溶性ポリアミド、ポリアリルアミンなどの水溶性樹脂などを添加してもよい。

【0020】

処理液はそれ自体が保存安定性に欠ける場合、要時調製されるものであってもよい。本発明において使用可能な市販の処理液としては、日本パーカライズン社が提供する、パルシード1000MAとAD-4990から調製されるパルシード1000（商品名）が挙げられる。

【0021】

熱処理を行った磁石の表面への処理液の塗布方法としては、浸漬法、スプレー法、スピコート法などを用いることができる。塗布の際、処理液の温度は20~80とすることが望ましい。該温度が20未満であると反応が進行しないおそれがあり、80を越えると処理液の安定性に影響を及ぼすおそれがあるからである。処理時間は、通常、10秒間~10分間である。

【0022】

熱処理を行った磁石の表面に処理液を塗布した後、乾燥処理を行う。乾燥処理の温度は、50未満であると十分に乾燥することができない結果、外観の悪化を招くおそれや、磁石を部品に組み込む際に使用される接着剤との接着性に影響を及ぼすおそれがあり、250を越えると形成された化成被膜の分解が起こるおそれがある。従って、該温度は、50~250が望ましいが、生産性や製造コストの観点からは50~200がより望ましい。なお、通常、乾燥処理時間は5秒間~1時間である。

【0023】

上記の方法によって形成される、構成元素としてZr、Nd、フッ素、酸素を少なくとも含有する化成被膜（但しリンは含有しない）は、R-Fe-B系焼結磁石の表面に形成されたNdと酸素を含む化合物で構成される層の表面に強固に密着しているので、膜厚が10nm以上であれば十分な耐食性を発揮する。化成被膜の膜厚の上限は限定されるものではないが、磁石自体の小型化に基づく要請や製造コストの観点から、150nm以下が望ましく、100nm以下がより望ましい。この化成被膜は、その厚みの外表面側半分の領域と磁石側半分の領域におけるZr含量を比較すると後者よりも前者の方が多いという

10

20

30

40

50

特徴を有する。従って、外表面側半分の領域にはZrを含む化合物が多く含まれている。Zrを含む化合物としては、例えば耐食性に優れるZr酸化物が考えられるが、Zr酸化物の存在がこの化成被膜の耐食性に寄与していると推察される。なお、外表面側半分の領域の厚み方向におけるZr含量の最大値は10原子%~20原子%である。また、この化成被膜には、処理液中のフッ素が磁石表面に形成されたNdと酸素を含む化合物で構成される層に含まれるNdと反応することで生成するNdフッ化物が含まれていると考えられる。Ndフッ化物は化学的に非常に安定であるので、この化成被膜が耐食性に優れるのは、こうして生成したNdフッ化物の存在がその理由の1つとして推察される。なお、この化成被膜の厚み方向におけるフッ素含量の最大値は1原子%~10原子%である。

【0024】

第2態様の耐食性磁石において特筆すべき利点は、磁石に対する熱処理によって磁石表面に形成される熱処理層(Ndと酸素を含む化合物で構成される層)の酸素含量を均一かつ適量とすることにより、その表面に耐食性に優れた化成被膜を形成することができることに加え、化成被膜を形成した後の他材との接着強度の向上を図ることができることである。この効果は、熱処理を行うことで、表面加工などによって磁石表面に生じた微細なクラックや歪みなどからなる加工劣化層が修復され、化成被膜と磁石との界面にかかる応力に耐えうる緻密な熱処理層によって磁石表面全体が均質化されることによる。熱処理層の酸素含量は8原子%~50原子%が望ましく、20原子%~40原子%がより望ましい。酸素含量が8原子%未満であると加工劣化層を十分に修復するに足る熱処理層の形成がなされないおそれがあり、50原子%を超えると熱処理層が脆弱化することで接着強度の向上がもたらされないおそれがある(酸素含量が8原子%未満であったり50原子%を超えたりしてもそのこと自体が耐食性に優れた化成被膜の形成に悪影響を及ぼすことはない)。熱処理層の酸素含量を均一かつ適量とするための簡便な方法としては、処理対象となる磁石をモリブデンなどの金属からなる耐熱性ボックス(上部に開口部を有する容器本体と蓋体から構成され、容器本体と蓋体との間で外部と通気可能なものが好適である)の内部に収容して熱処理を行う方法が挙げられる。このような方法を採用することで、熱処理装置の内部の昇温や雰囲気の影響を処理対象となる磁石が直接的に受けることを阻止することが可能となり、酸素含量が均一かつ適量である熱処理層を磁石表面に形成することができる。

【0025】

本発明において用いられるR-Fe-B系焼結磁石における希土類元素(R)は、少なくともNdを含み、Pr、Dy、Ho、Tb、Smのうち少なくとも1種を含んでいてもよく、さらに、La、Ce、Gd、Er、Eu、Tm、Yb、Lu、Yのうち少なくとも1種を含んでいてもよい。また、通常はRのうち1種をもって足りるが、実用上は2種以上の混合物(ミッシュメタルやジジムなど)を入手上の便宜などの理由によって用いることもできる。R-Fe-B系焼結磁石におけるRの含量は、10原子%未満であると結晶構造が-Feと同一構造の立方晶組織となるため、高磁気特性、特に高い保磁力(iH_c)が得られず、一方、30原子%を超えるとRリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度(B_r)が低下して優れた特性の永久磁石が得られないので、Rの含量は組成の10原子%~30原子%であることが望ましい。

【0026】

Feの含量は、65原子%未満であると B_r が低下し、80原子%を超えると高い iH_c が得られないので、65原子%~80原子%の含有が望ましい。また、Feの一部をCoで置換することによって、得られる磁石の磁気特性を損なうことなしに温度特性を改善することができるが、Co置換量がFeの20原子%を超えると、磁気特性が劣化するので望ましくない。Co置換量が5原子%~15原子%の場合、 B_r は置換しない場合に比較して増加するため、高磁束密度を得るのに望ましい。

【0027】

Bの含量は、2原子%未満であると菱面体構造が主相となり、高い iH_c は得られず、28原子%を超えるとBリッチな非磁性相が多くなり、 B_r が低下して優れた特性の永久

10

20

30

40

50

磁石が得られないので、2原子%～28原子%の含有が望ましい。また、磁石の製造性の改善や低価格化のために、2.0wt%以下のP、2.0wt%以下のSのうち、少なくとも1種、合計量で2.0wt%以下を含有していてもよい。さらに、Bの一部を30wt%以下のCで置換することによって、磁石の耐食性を改善することができる。

【0028】

さらに、Al、Ti、V、Cr、Mn、Bi、Nb、Ta、Mo、W、Sb、Ge、Sn、Zr、Ni、Si、Zn、Hf、Gaのうち少なくとも1種の添加は、保磁力や減磁曲線の角型性の改善、製造性の改善、低価格化に効果がある。なお、その添加量は、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ を20MGOe以上とするためには、Brが少なくとも9kG以上必要となるので、該条件を満たす範囲で添加することが望ましい。なお、R-Fe-B系焼結磁石には、R、Fe、B以外に工業的生産上不可避な不純物を含有するものでも差し支えない。

【0029】

また、本発明において用いられるR-Fe-B系焼結磁石の中で、平均結晶粒径が $1\mu m \sim 80\mu m$ の範囲にある正方晶系の結晶構造を有する化合物を主相とし、体積比で1%～50%の非磁性相(酸化物相を除く)を含むことを特徴とするものは、 $iHc \geq 1kOe$ 、 $Br > 4kG$ 、 $(BH)_{max} \geq 10MGOe$ を示し、 $(BH)_{max}$ の最大値は25MGOe以上に達する。

【0030】

なお、本発明の化成被膜の表面に、更に別の耐食性被膜を積層形成してもよい。このような構成を採用することによって、本発明の化成被膜の特性を増強・補完したり、さらなる機能性を付与したりすることができる。本発明の化成被膜は樹脂被膜との密着性に優れるので、化成被膜の表面に樹脂被膜を形成することにより、磁石に対してより高い耐食性を付与することができる。磁石がリング形状の場合、化成被膜の表面への樹脂被膜の形成は、電着塗装によって行うことが、均一な被膜形成を行う上において望ましい。樹脂被膜の電着塗装の具体例としては、エポキシ樹脂系カチオン電着塗装などが挙げられる。

【実施例】

【0031】

以下、本発明を実施例によって詳細に説明するが、本発明は以下の記載に限定して解釈されるものではない。

【0032】

実施例1：第1態様

例えば、米国特許第4770723号公報に記載されているようにして、公知の鑄造インゴットを粗粉碎し、微粉碎後に成形、焼結、時効処理、表面加工を行うことによって得られた17Nd-1Pr-75Fe-7B組成(原子%)の縦：13mm×横：7mm×厚み：1mm寸法の焼結磁石に対し、超音波水洗を1分間行った後、50gのパルシード1000MAと17.5gのAD-4990をイオン交換水1リットルに溶解し、アンモニア塩でpHを3.6に調整して調製した処理液(日本パーカライジング社の商品名：パルシード1000)に、浴温55℃で5分間浸漬して化成処理を行い、磁石を処理液から引き上げた後、水洗し、160℃で35分間乾燥処理を行うことで、磁石の表面に膜厚が約80nmの化成被膜を形成した。

こうして得られた表面に化成被膜を有する磁石に対し、オージェ分光法により主相の上部および粒界相(三重点)の上部の深さ方向分析を行った(装置はアルバックファイ社のPHI/680を使用。この分析のために磁石はその13mm×7mm面の片面をダイヤモンド加工したものを用いた)。主相の上部の分析結果を図1に、粒界相の上部の分析結果を図2に示す(横軸のスパッタ時間(分)はスパッタ深み(nm)に相当し、80分のスパッタ時間で化成被膜と磁石との界面に到達することを意味する)。

図1から明らかなように、主相の上部では、化成被膜の外表面から深さ20nmの領域は、Zr含量が多いことが特徴的であり、この領域にはZrを含む化合物(例えばZr酸化物)が多く含まれていることがわかった。この領域の構成元素の含量は、Zrが15原

10

20

30

40

50

子% ~ 25 原子%、Nd が 18 原子% ~ 23 原子%、Fe が 3 原子% ~ 18 原子%、フッ素が約 1 原子%、酸素が 33 原子% ~ 65 原子%であった。化成被膜の外表面から深さ 20 nm ~ 60 nm の領域は、Nd 含量が多いことが特徴的であり、この領域には Nd を含む化合物（例えば Nd 酸化物）が多く含まれていることがわかった。この領域の構成元素の含量は、Zr が 3 原子% ~ 20 原子%、Nd が 23 原子% ~ 40 原子%、Fe が 13 ~ 50 %、フッ素が約 1 原子%、酸素が 20 原子% ~ 45 原子%であった。化成被膜の外表面から深さ 60 nm ~ 80 nm の領域（主相の直上の厚さ 20 nm の領域）の構成元素の含量は、その上部の領域の構成元素の含量と比較して、Fe が多い反面、Zr、Nd、酸素が少なく、フッ素はほとんどなかった。

図 2 から明らかなように、粒界相の上部では、化成被膜の外表面から深さ 20 nm の領域は、Zr 含量が多いことが特徴的であり、この領域には Zr を含む化合物（例えば Zr 酸化物）が多く含まれていることがわかった。この領域の構成元素の含量は、Zr が 13 原子% ~ 20 原子%、Nd が 18 原子% ~ 20 原子%、Fe が 3 原子% ~ 15 原子%、酸素が 50 原子% ~ 65 原子%であり、フッ素はほとんどなかった。化成被膜の外表面から深さ 20 nm ~ 40 nm の領域は、Fe 含量が多いことが特徴的であり、この領域には Fe を含む化合物（例えば Fe 酸化物）が多く含まれていることがわかった。この領域の構成元素の含量は、Zr が 3 原子% ~ 17 原子%、Nd が 20 原子% ~ 40 原子%、Fe が 5 原子% ~ 25 原子%、フッ素が約 1 原子%、酸素が 45 原子% ~ 55 原子%であった。化成被膜の外表面から深さ 40 nm ~ 80 nm の領域（粒界相の直上の厚さ 40 nm の領域）は、Nd 含量とフッ素含量が多いことが特徴的であり、この領域にはこれらの元素を含む化合物（例えば Nd フッ化物）が多く含まれていることがわかった。この領域の構成元素の含量は、Zr が 1 原子% ~ 3 原子%、Nd が 40 原子% ~ 55 原子%、Fe が 3 原子% ~ 5 原子%、フッ素が 1 原子% ~ 3 原子%、酸素が 35 原子% ~ 55 原子%であった。

【0033】

実施例 2：第 1 態様

実施例 1 で用いた焼結磁石と同じ組成の外径：30 mm × 内径：25 mm × 長さ：28 . 5 mm 寸法のラジアルリング焼結磁石を用い、実施例 1 と同様にして磁石の表面に膜厚が約 80 nm の化成被膜を形成した。こうして得られた表面に化成被膜を有する磁石に対し、温度：125℃，相対湿度：85%，圧力：2 atm の条件でのプレッシャークッカーテストを 24 時間行った後、テープにより脱粒している粉を取り除き、テスト前後の磁石の重量を測定することで脱粒量を求めたところ、脱粒量は 7 . 0 g / m² であった。

【0034】

比較例 1：

実施例 2 で用いたラジアルリング焼結磁石と同じ磁石に対し、超音波水洗を 1 分間行った後、7 . 5 g のリン酸をイオン交換水 1 リットルに溶解し、水酸化ナトリウムで pH を 2 . 9 に調整して調製した処理液に、浴温 60℃ で 5 分間浸漬して化成処理を行い、磁石を処理液から引き上げた後、水洗し、160℃ で 35 分間乾燥処理を行うことで、磁石の表面に膜厚が約 80 nm の化成被膜を形成した。こうして得られた表面に化成被膜を有する磁石に対し、実施例 2 と同様にしてプレッシャークッカーテストを行い、脱粒量を求めたところ、脱粒量は 11 . 0 g / m² であり、実施例 2 における脱粒量よりも多量であった。

【0035】

比較例 2：

実施例 2 で用いたラジアルリング焼結磁石と同じ磁石に対し、超音波水洗を 1 分間行った後、7 g のクロム酸をイオン交換水 1 リットルに溶解して調製した処理液に、浴温 60℃ で 10 分間浸漬して化成処理を行い、磁石を処理液から引き上げた後、水洗し、160℃ で 35 分間乾燥処理を行うことで、磁石の表面に膜厚が約 80 nm の化成被膜を形成した。こうして得られた表面に化成被膜を有する磁石に対し、実施例 2 と同様にしてプレッシャークッカーテストを行い、脱粒量を求めたところ、脱粒量は 11 . 5 g / m² であり

、実施例 2 における脱粒量よりも多量であった。

【 0 0 3 6 】

実施例 3：第 1 態様

実施例 2 で得た表面に化成被膜を有する磁石に対し、パワーニクス（製品名：日本ペイント社）を電着塗装し（エポキシ樹脂系カチオン電着塗装、条件：200V、150秒）、195℃で60分間焼き付け乾燥を行い、化成被膜の表面に膜厚が20μmのエポキシ樹脂被膜を形成した。こうして得られた表面に化成被膜と樹脂被膜を有する磁石に対し、温度：120℃、相対湿度：100%、圧力：2atmの条件でのプレッシャークッカーテストを行ったが、外観の異常は見られなかった。

【 0 0 3 7 】

比較例 3：

比較例 1 で得た表面に化成被膜を有する磁石に対し、実施例 3 と同様にして化成被膜の表面に膜厚が20μmの樹脂被膜を形成し、実施例 3 と同様にしてプレッシャークッカーテストを行ったところ、樹脂被膜の表面にフクレが認められた。

【 0 0 3 8 】

実施例 4：第 2 態様

例えば、米国特許第 4 7 7 0 7 2 3 号公報に記載されているようにして、公知の鑄造インゴットを粗粉碎し、微粉碎後に成形、焼結、時効処理、表面加工を行うことによって得られた 17Nd - 1Pr - 75Fe - 7B 組成（原子%）の縦：13mm×横：7mm×厚み：1mm 寸法の焼結磁石に対し、真空中（2Pa）で 570℃×3 時間、460℃×6 時間の熱処理を行った。次に、こうして熱処理を行った磁石に対し、超音波水洗を 1 分間行った後、50g のパルシード 1000MA と 17.5g の AD - 4990 をイオン交換水 1 リットルに溶解し、アンモニア塩で pH を 3.6 に調整して調製した処理液（日本パーカライジング社の商品名：パルシード 1000）に、浴温 55℃で 5 分間浸漬して化成処理を行い、磁石を処理液から引き上げた後、水洗し、160℃で 35 分間乾燥処理を行うことで、磁石の表面に膜厚が約 30nm の化成被膜を形成した。

熱処理を行う前の磁石の表面と熱処理を行った後の磁石の表面を走査型電子顕微鏡（SEM）によって観察したところ、磁石に対して熱処理を行うことで、磁石表面の主相と粒界相の区別は認められなくなり、磁石表面が一様な化合物からなる層で覆われて均質化されることがわかった。熱処理を行った後の磁石に対し、オージェ分光法により深さ方向分析を行った結果を図 3 に示す（装置はアルバックファイ社の PHI / 680 を使用。この分析のために磁石はその 13mm×7mm 面の片面をダイヤラップ加工したものをを用いた）。図 3 から明らかなように、磁石表面に形成された層の厚みは少なくとも 150nm であり、Nd 含量が 35 原子%～38 原子%で酸素含量が 55 原子%～60 原子%と多いことから、この層はこれらの元素を含む化合物（例えば Nd 酸化物）で構成されていることがわかった。

表面に化成被膜を有する磁石に対し、オージェ分光法により深さ方向分析を行った結果を図 4 に示す。図 4 から明らかなように、この化成被膜は、その厚みの外表面側半分の領域と磁石側半分の領域における Zr 含量を比較すると後者よりも前者の方が多くことが特徴的であり、この領域には Zr を含む化合物（例えば Zr 酸化物）が多く含まれていることがわかった。また、この化成被膜は、Nd 含量が多いことから、Nd を含む化合物（例えば Nd 酸化物や Nd フッ化物）が多く含まれていることがわかった。この化成被膜の構成元素の含量は、Zr が 3 原子%～15 原子%、Nd が 8 原子%～35 原子%、フッ素が約 3 原子%、酸素が 55 原子%～70 原子%であった。

【 0 0 3 9 】

実施例 5：第 2 態様

表面加工を行う前に時効処理を行わず、表面加工を行った後に行う熱処理に時効処理の目的を兼ね備えさせたこと以外は実施例 4 と同様にして磁石の表面に膜厚が約 30nm の化成被膜を形成し、実施例 4 と同様の結果を得た。

【 0 0 4 0 】

実施例 6：第 2 態様

実施例 4 で用いた焼結磁石と同じ組成の外径：40 mm×内径：33 mm×長さ：9 mm 寸法のラジアルリング焼結磁石を用い、実施例 5 と同様にして磁石の表面に膜厚が約 30 nm の化成被膜を形成した。こうして得られた表面に化成被膜を有する磁石に対し、温度：120℃，相対湿度：100%，圧力：2 atm の条件でのプレッシャークッカーテストを 48 時間行った後、テープにより脱粒している粉を取り除き、テスト前後の磁石の重量を測定することで脱粒量を求めたところ、脱粒量は 0.5 g/m^2 であり極めて僅かであった。

【0041】

比較例 4：

実施例 6 で用いたラジアルリング焼結磁石と同じ磁石に対し、実施例 4 と同様にして熱処理を行った後、超音波水洗を 1 分間行ってから、7.5 g のリン酸をイオン交換水 1 リットルに溶解し、水酸化ナトリウムで pH を 2.9 に調整して調製した処理液に、浴温 60℃で 5 分間浸漬して化成処理を行い、磁石を処理液から引き上げた後、水洗し、160℃で 35 分間乾燥処理を行うことで、磁石の表面に膜厚が約 30 nm の化成被膜を形成した。こうして得られた表面に化成被膜を有する磁石に対し、実施例 6 と同様にしてプレッシャークッカーテストを行い、脱粒量を求めたところ、脱粒量は 6.5 g/m^2 であり、実施例 6 における脱粒量よりも多量であった。

【0042】

比較例 5：

実施例 6 で用いたラジアルリング焼結磁石と同じ磁石に対し、実施例 4 と同様にして熱処理を行った後、超音波水洗を 1 分間行ってから、7 g のクロム酸をイオン交換水 1 リットルに溶解して調製した処理液に、浴温 60℃で 10 分間浸漬して化成処理を行い、磁石を処理液から引き上げた後、水洗し、160℃で 35 分間乾燥処理を行うことで、磁石の表面に膜厚が約 30 nm の化成被膜を形成した。こうして得られた表面に化成被膜を有する磁石に対し、実施例 6 と同様にしてプレッシャークッカーテストを行い、脱粒量を求めたところ、脱粒量は 9.0 g/m^2 であり、実施例 6 における脱粒量よりも多量であった。

【0043】

実施例 7：第 2 態様

実施例 4 で用いた焼結磁石と同じ組成の外径：10 mm×内径：5.5 mm×長さ：16 mm 寸法の極異方リング焼結磁石を用い、実施例 4 と同様にして磁石の表面に膜厚が約 30 nm の化成被膜を形成した。こうして得られた表面に化成被膜を有する磁石に対し、実施例 6 と同様にしてプレッシャークッカーテストを行い、脱粒量を求めたところ、脱粒量は 1.4 g/m^2 であり僅かであった。

【0044】

実施例 8：第 2 態様

実施例 6 で得た表面に化成被膜を有する磁石に対し、パワーニクス（製品名：日本ペイント社）を電着塗装し（エポキシ樹脂系カチオン電着塗装、条件：200 V，150 秒）、195℃で 60 分間焼き付け乾燥を行い、化成被膜の表面に膜厚が 20 μm のエポキシ樹脂被膜を形成した。こうして得られた表面に化成被膜と樹脂被膜を有する磁石に対し、実施例 6 と同様にしてプレッシャークッカーテストを行ったが、外観の異常は見られなかった。

【0045】

比較例 6：

比較例 4 で得た表面に化成被膜を有する磁石に対し、実施例 8 と同様にして化成被膜の表面に膜厚が 20 μm の樹脂被膜を形成し、実施例 6 と同様にしてプレッシャークッカーテストを行ったところ、樹脂被膜の表面にフクレが認められた。

【0046】

実施例 9：第 2 態様

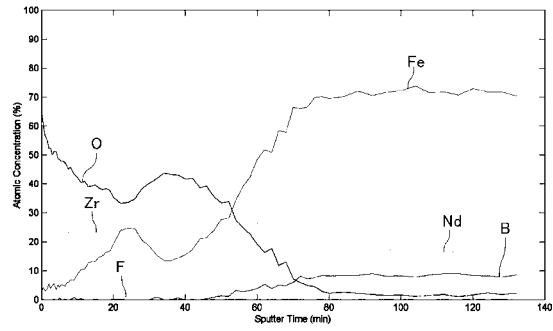
例えば、米国特許第 4 7 7 0 7 2 3 号公報に記載されているようにして、公知の鑄造インゴットを粗粉碎し、微粉碎後に成形、焼結、時効処理、表面加工を行うことによって得られた 1 1 N d - 1 D y - 3 P r - 7 8 F e - 1 C o - 6 B 組成（原子％）の外径：3 5 m m × 内径：2 9 . 5 m m × 長さ：5 0 m m 寸法のラジアルリング焼結磁石を、縦：3 0 c m × 横：2 0 c m × 高さ：1 0 c m 寸法のモリブデン製ボックス（上部に開口部を有する容器本体と蓋体から構成され、容器本体と蓋体との間で外部と通気可能なもの）の内部に並べて収容し、実施例 4 と同様にして熱処理を行った。熱処理を行った後の磁石の表面の外観はばらつきがなく一様に黒っぽい仕上がりであり、磁石の表面を S E M によって観察したところ一様な層で覆われて均質化されていた。また、実施例 4 と同様にして磁石表面に形成された層の酸素含量を測定したところ約 2 7 原子％であった。その後、実施例 4 と同様にして磁石の表面に膜厚が約 3 0 n m の化成被膜を形成した。こうして得られた表面に化成被膜を有する磁石をエタノールに浸漬してから 3 分間の超音波洗浄を行った後、その内周面の全面にシリコン系接着剤（S E 1 7 5 0：東レ・ダウコーニング社製）を塗布するとともに、アセトンに浸漬してから 3 分間の超音波洗浄を行った鉄芯からなるロータコア（直径：2 9 . 4 m m × 長さ：5 0 m m、材質：S S 4 0 0）の外周面の全面にも同じシリコン系接着剤を塗布し、ロータコアを磁石の内径部に挿入して 1 5 0 で 1 . 5 時間の大气中での熱処理を行い、室温で 6 0 時間放置することで、接着層の厚みを 5 0 μ m とする磁石とロータコアからなる接着体を得た。この接着体を温度が 8 5 で相対湿度が 8 5 % R H の高温高湿環境に 2 5 0 時間放置した後の剪断強度と 5 0 0 時間放置した後の剪断強度を、高温高湿環境に放置する前の接着体の剪断強度と比較した（剪断試験は東洋ボールドウィン社製の U T M - 1 - 5 0 0 0 C を用いて実施）。その結果、高温高湿環境放置前の剪断強度が 4 . 8 M P a であったのに対し、2 5 0 時間放置後の剪断強度も 5 0 0 時間放置後の剪断強度もどちらも 4 . 0 5 M P a であり、高温高湿環境放置前の剪断強度よりも低下はするものの依然として高い剪断強度を有していることがわかった。なお、磁石とロータコアとの間の分離は、いずれの場合においても接着剤の凝集破壊によるものであった。

【産業上の利用可能性】

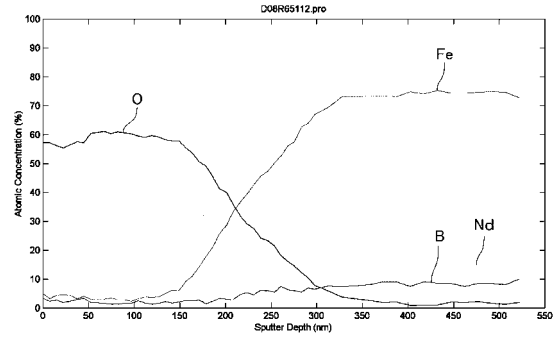
【0 0 4 7】

本発明は、リン酸塩被膜などの従来の化成被膜よりも耐食性に優れた化成被膜を表面に有する R - F e - B 系焼結磁石およびその製造方法を提供することができる点において産業上の利用可能性を有する。

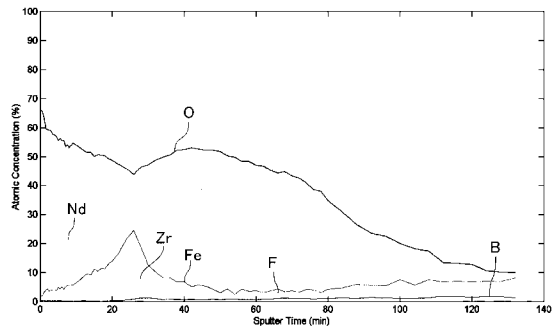
【図 1】



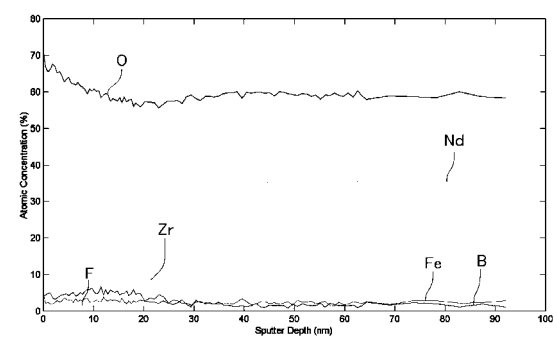
【図 3】



【図 2】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 F 41/02 (2006.01) C 2 3 C 22/34
H 0 1 F 1/08 B
H 0 1 F 41/02 G

(72)発明者 上山 幸嗣
兵庫県伊丹市安堂寺町2 - 1

審査官 山田 倍司

(56)参考文献 特開2008-270699(JP,A)
特開2000-199074(JP,A)
特開2004-221196(JP,A)
国際公開第2002/103080(WO,A1)
特開2007-116142(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 22/00-22/86
H01F 1/00- 1/117
1/40
7/00- 7/02
41/00-41/04