

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3740552号
(P3740552)

(45) 発行日 平成18年2月1日(2006.2.1)

(24) 登録日 平成17年11月18日(2005.11.18)

(51) Int. Cl.	F I	
H O 1 F 41/02 (2006.01)	H O 1 F 41/02	G
B 2 2 F 3/24 (2006.01)	B 2 2 F 3/24	1 O 2 Z
C 2 3 C 22/00 (2006.01)	C 2 3 C 22/00	Z
C 2 3 C 22/06 (2006.01)	C 2 3 C 22/06	
C 2 3 C 22/74 (2006.01)	C 2 3 C 22/74	
請求項の数 7 (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2001-133665 (P2001-133665)	(73) 特許権者	000003067
(22) 出願日	平成13年4月27日 (2001.4.27)		T D K株式会社
(65) 公開番号	特開2002-329629 (P2002-329629A)		東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(43) 公開日	平成14年11月15日 (2002.11.15)	(74) 代理人	100097180
審査請求日	平成16年5月11日 (2004.5.11)		弁理士 前田 均
		(74) 代理人	100099900
			弁理士 西出 眞吾
		(74) 代理人	100111419
			弁理士 大倉 宏一郎
		(72) 発明者	内山 良太
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号 テ
			ィーディーケイ株式会社内
		(72) 発明者	山本 智実
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号 テ
			ィーディーケイ株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁石の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

希土類元素を含む磁石本体の表面にアルカリ珪酸塩被膜を形成する工程と、
前記アルカリ珪酸塩被膜を、ホウ酸、シュウ酸および亜硫酸から選ばれる少なくとも一つを含み、pHが3以上に調製されている酸性水溶液で処理する工程とを有する磁石の製造方法。

【請求項2】

前記アルカリ珪酸塩被膜を前記酸性水溶液に浸漬して処理する請求項1に記載の磁石の製造方法。

【請求項3】

前記酸性水溶液が80℃以下に調製されている請求項1または2に記載の磁石の製造方法。

【請求項4】

前記酸性水溶液中での処理時間が30分以内である請求項3に記載の磁石の製造方法。

【請求項5】

前記磁石本体の表面にアルカリ珪酸塩被膜を0.01μm以上5μm以下で形成する請求項1～4のいずれかに記載の磁石の製造方法。

【請求項6】

前記磁石本体の表面にアルカリ珪酸塩被膜を形成するために用いるアルカリ珪酸塩水溶液には、 $M_2O \cdot nSiO_2$ (ただし、MはNaまたはK)が SiO_2 換算で3～

50%含有してあり、 M_2O （ただし、MはNaまたはK）に対する SiO_2 のモル比（ $n = SiO_2 / M_2O$ ）が0.5～1.5である請求項1～5のいずれかに記載の磁石の製造方法。

【請求項7】

前記磁石本体が、R（RはYを含む希土類元素の一種以上）、TM（TMはFeを主成分とする遷移元素）およびホウ素を含むR-TM-B系希土類磁石で構成してある請求項1～6のいずれかに記載の磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

10

本発明は、回転機器などに使用可能な磁石の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

R（RはYを含む希土類元素の一種以上）、TM（TMはFeを主成分とする遷移元素）およびホウ素を含むR-TM-B系磁石は、優れた磁気特性を有することが知られている。しかしながら、このR-TM-B系磁石は、一般の鉄鋼材質と比較して、非常に腐食し易いという大きな欠点を有している。そこで、この欠点を補うために、磁石の表面には、メッキ、イオンプレATING、樹脂コーティングなどの様々な表面処理が施されてきた。

【0003】

20

近年では、電気機器の小型化や省エネルギー化に伴い、高性能な磁石が要求される中で、同時に低コスト化も要求されている。特に、従来施されてきた表面処理の性能を必要としない用途も増えてきており、表面処理の低コスト化が強く要求されるようになってきている。また、各種モータ機器の高効率化を実現する上で、磁石に表面処理を施して形成される保護被膜による磁気特性の損失も無視できなくなっている。

【0004】

従来から、R-TM-B系磁石の簡便な防錆処理手法として、化成処理やアルカリ珪酸塩に浸漬する手法が知られている。

【0005】

化成処理は、クロム酸系およびリン酸塩系に大別されるが、クロム酸処理は、近年の環境問題から撤廃される傾向にある。

30

【0006】

特公平4-22008号公報では、R-TM-B系磁石の表面をリン酸塩処理することで、磁石表面にリン酸塩で構成される化成被膜を形成する方法が開示されている。しかしながら、通常のリン酸塩処理をR-TM-B系磁石に行うと、磁石組織内のガルバニ腐食により、R-rich相が選択的に溶出して化成被膜が十分に形成されないため、耐食性が得られないという欠点を有する。

【0007】

特開平9-7867号公報や特開平10-154611号公報では、R-TM-B系磁石をアルカリ珪酸塩水溶液で処理して加熱乾燥することで、磁石表面にガラス状保護被膜を形成する方法が開示されている。

40

しかしながら、これらの公報に記載の方法で得られる磁石は、そのガラス状保護被膜にアルカリ成分を多く含む。この被膜に含まれるアルカリ成分は水分を吸湿する性質を有するので、被膜の耐食性が低下し易い。また、アルカリ成分を含む被膜は、水分に接触すると再溶解する性質も有する。被膜が溶出すると、被膜の接着強度が低下し、しかも各種機器に組み込まれた場合に磁石周辺を汚染してしまう不都合を生じうる。さらに、高温で加熱乾燥を行うと、被膜にクラックが生じ易く、これにより耐食性を低下させるという不具合も生じうる。

【0008】

そこで、特開2000-40609号公報では、次に示す磁石の防錆処理方法が開示され

50

ている。まず、上述した特開平9-7867号公報や特開平10-154611号公報と同様に、R-TM-B系磁石をアルカリ珪酸塩水溶液で処理して加熱乾燥することで、磁石表面にガラス状保護被膜を形成する。次に、このガラス状保護被膜を水洗する。これにより、被膜中に残存するアルカリ成分を除去し、耐食性の低下や磁石周辺の汚染を防止しようとするものである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開2000-40609号公報に記載の方法による水洗のみでは、磁石表面に形成されたガラス状保護被膜から、これに含まれるアルカリ成分を十分に除去することは困難であり、しかも水洗時に被膜が再溶解してしまうという欠点を有する。このため、得られる磁石の品質にバラツキを生じやすいといった欠点があった。特に高温での乾燥は、被膜のクラックなどの発生要因となり、品質を損なうという問題を生じていた。

10

【0010】

なお、特開平4-6807号公報では、次に示す磁石の防錆処理方法が開示されている。まず、R-TM-B系磁石をアルカリ珪酸塩水溶液に浸漬して加熱乾燥することで、磁石表面に50 μ m程度の厚膜のガラス状保護被膜を形成する。次に、この厚膜のガラス状保護被膜を硝酸で処理して加熱乾燥する。次に、硝酸処理後のガラス被膜を無電解メッキ処理することで、ガラス被膜の欠陥部に金属を析出させる。すなわち、特開平4-6807号公報に記載の方法は、磁石表面に厚膜のガラス状保護膜を形成した後、このガラス被膜の欠陥部を金属で埋めることで、磁石の耐食性および耐摩耗性を向上させようとするものである。確かに、ガラス被膜を厚膜で形成しているため、磁石の耐摩耗性は向上すると考えられる。

20

【0011】

しかしながら、硝酸による処理では、被膜に欠陥があった場合に腐食を進行させてしまう不都合を有する。特に被膜を薄膜にした場合では、得られる磁石の品質を低下させることになる。

【0012】

また、硝酸処理後のガラス被膜を無電解メッキ処理すると、以下のような不都合を生じる。第1に、次亜リン酸ナトリウムの反応で発生する水素ガスにより、磁石本体が水素吸蔵して脆化してしまう。第2に、無電解メッキ処理前に活性化処理として塩化パラジウムを使用するが、この際、液中の塩素によって磁石本体が侵されることがある。第3に、ガラス被膜の欠陥部に電解液が溜まると、洗浄しても容易には除去されないため、ここを起点として腐食が開始される。

30

【0013】

本発明の目的は、耐食性や接着性に優れ、磁石周辺を汚染するおそれが少ない保護被膜を有する磁石を安価に製造できる磁石の製造方法を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明に係る磁石の製造方法は、希土類元素を含む磁石本体の表面にアルカリ珪酸塩被膜を形成する工程と、前記アルカリ珪酸塩被膜を、ホウ酸、シュウ酸および亜硫酸から選ばれる少なくとも一つを含む酸性水溶液で処理する工程とを有する。

40

【0015】

前記酸性水溶液による前記アルカリ珪酸塩被膜の処理方法は、特に限定されず、前記アルカリ珪酸塩被膜を酸性水溶液に浸漬してもよいし、あるいは前記アルカリ珪酸塩被膜に前記酸性水溶液を塗布してもよいが、作業性の点では、前記アルカリ珪酸塩被膜を前記酸性水溶液に浸漬することが好ましい。

【0016】

前記酸性水溶液が80℃以下に調製されていることが好ましい。
前記酸性水溶液での処理時間が30分以内であることが好ましい。

50

前記酸性水溶液のpHが3以上に調製されていることが好ましい。

【0017】

前記磁石本体の表面に形成するアルカリ珪酸塩被膜の厚みは、特に限定されないが、品質および磁気特性の面で、0.01 μm以上5 μm以下で形成することが好ましい。

【0018】

前記磁石本体の表面にアルカリ珪酸塩被膜を形成する方法は、特に限定されず、磁石本体をアルカリ珪酸塩水溶液に浸漬して形成してもよいし、あるいは磁石本体にアルカリ珪酸塩水溶液を塗布して形成してもよい。

【0019】

前記磁石本体の表面にアルカリ珪酸塩被膜を形成するために用いるアルカリ珪酸塩水溶液には、 $M_2 \cdot O \cdot n SiO_2$ （ただし、MはNaまたはK）が SiO_2 換算で3～50%含有しており、 $M_2 \cdot O$ （ただし、MはNaまたはK）に対する SiO_2 のモル比（ $n = SiO_2 / M_2 \cdot O$ ）が0.5～1.5であることが好ましい。

【0020】

前記磁石本体は、希土類元素を含んで構成されていれば、特にその材質は限定されないが、R（RはYを含む希土類元素の一種以上）、TM（TMはFeを主成分とする遷移元素）およびホウ素を含むR-TM-B系希土類磁石で構成してあることが好ましい。

【0021】

【作用】

一般に、アルカリ金属との塩以外の珪酸塩は、水に難溶であり、アルカリ珪酸塩のみが水に対して良好な溶解性を示すことから、アルカリ珪酸塩の水溶液は、この塩の保護被膜を形成する上で取り扱い性に優れている。その反面、アルカリ珪酸塩水溶液を用いて形成されたアルカリ珪酸塩の保護被膜には、アルカリ成分が含まれるため、そのままでは再び水に接すると溶解するという欠点がある。

【0022】

本発明に係る磁石の製造方法では、希土類元素を含む磁石本体の表面に形成されたアルカリ珪酸塩被膜を特定の酸を含む酸性水溶液で処理する。

【0023】

特定の酸で処理した後、純水で洗浄するといった簡便な方法によっても、磁石本体の表面に形成されたアルカリ珪酸塩被膜中のアルカリ成分は完全に中和されて除去され、前記アルカリ珪酸塩被膜の少なくとも表面に安定化した珪酸被膜が形成される。その結果、得られる磁石に耐食性が付与される。また、処理後の被膜は安定化しているので、その後水と接触しても被膜が再溶解することはない。これにより、被膜の接着強度が低下することではなく、高い接着性を維持でき、しかもモータ機器などに組み入れた後に磁石周辺を汚染することもない。

【0024】

また、特開平4-6807号公報では、50 μm程度の厚膜で磁石の耐食性を確保しているが、本発明では、0.01～5 μm程度の薄膜でも磁石の耐食性や密着性を確保することができる。被膜が極めて薄い場合には、所定サイズの磁石において磁石本体が占める体積割合を大きく取ることができ、従来よりも多くの磁束を得ることが可能となる。

【0025】

なお、上述したように、特開平4-6807号公報に記載されているように、硝酸処理後のガラス被膜を無電解メッキ処理すると、ガラス被膜の欠陥部に電解液が溜まり、ここを起点として腐食が開始されてしまうが、本発明のように、特定の酸で処理することにより、磁石本体の腐食発生起点であるNdなどのR-rich相との間で不溶性塩を生成するため、腐食が確実に防止される。

【0026】

本発明に係る磁石の具体的な用途は、特に限定されないが、各種産業用回転機器、民生用回転機器、光ピックアップ装置などが例示される。産業用回転機器としては、自動車やオートバイなどに使用される各種モータ；工作機械の駆動系などが例示される。民生用回転

10

20

30

40

50

機器としては、VTR、CD、MD、DVD、カセットステレオなどに使用される各種モータ；OA機器（コンピュータ、プリンタ、複写機など）のモータなどが例示される。光ピックアップ装置は、記録媒体である光ディスクに情報を記録再生するためのものであり、一般に、対物レンズを光ディスクのトラッキング方向やフォーカス方向に移動させる対物レンズ駆動装置と、取り付け台上に光源や受光部などが設けられ、対物レンズを介して、光ディスクにレーザ光を投射し、その反射光を検出する光学系ブロックと、から構成される。本発明の磁石を光ピックアップ装置に用いる場合、当該磁石は、対物レンズ駆動装置の構成部材である磁気回路に用いられる。

【0027】

【発明の実施の形態】

本実施形態では、希土類磁石の一例として、R-TM-B系焼結磁石を挙げ、この磁石の製造方法の一例を説明する。

【0028】

(1) まず、磁石本体を準備する。磁石本体は、本実施形態では、R（RはYを含む希土類元素の一種以上）、TM（TMはFeを主成分とする遷移元素）、およびBを含むR-TM-B系希土類磁石で構成される。

【0029】

R、TMおよびBの含有量は、 $5.5 \text{ 原子}\% \leq R \leq 30 \text{ 原子}\%$ 、 $42 \text{ 原子}\% \leq TM \leq 90 \text{ 原子}\%$ 、 $2 \text{ 原子}\% \leq B \leq 28 \text{ 原子}\%$ 、であることが好ましい。なお、TMは基本的にFeと不可避の不純物とからなる。特に、永久磁石体を焼結法により製造する場合、下記の組成であることが好ましい。

【0030】

希土類元素Rとしては、Nd, Pr, Ho, Tbのうち少なくとも1種、あるいはさらに、La, Sm, Ce, Gd, Er, Eu, Pm, Tm, Dy, Yb, Yのうち1種以上を含むものが好ましい。なお、Rとして2種以上の元素を用いる場合、原料としてミッシュメタル等の混合物を用いることもできる。

【0031】

Rの含有量は、 $5.5 \sim 30 \text{ 原子}\%$ であることが好ましい。Rの含有量が少なすぎると、磁石の結晶構造が α -鉄と同一構造の立方晶組織となるため、高い保磁力（Hc_j）が得られず、多すぎると、Rリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度（Br）が低下する。

【0032】

TMの含有量は $42 \sim 90 \text{ 原子}\%$ であることが好ましい。TMの含有量が少なすぎると、Brが低下し、多すぎると、Hc_jが低下する。なお、Feの一部をCoで置換することにより、磁気特性を損うことなく温度特性を改善することができる。この場合、Co置換量がFeの50%を超えると磁気特性が劣化するため、Co置換量は50%以下とすることが好ましい。

【0033】

Bの含有量は、 $2 \sim 28 \text{ 原子}\%$ であることが好ましい。Bの含有量が少なすぎると、磁石の結晶構造が菱面体組織となるためHc_jが不十分であり、多すぎると、Bリッチな非磁性相が多くなるため、Brが低下する。

【0034】

また、R、TMおよびBの他、不可避的不純物として、Ca, O, C等が全体の3原子%以下含有されていてもよい。

【0035】

さらに、Bの一部を、C, P, Sのうちの1種以上で置換することにより、生産性の向上および低コスト化を実現できる。この場合、置換量は全体の4原子%以下であることが好ましい。また、保磁力の向上、生産性の向上、低コスト化のために、Cu, Al, Ti, V, Cr, Mn, Bi, Nb, Ta, Mo, W, Sb, Ge, Sn, Zr, Ni, Si, Hf等の1種以上を添加してもよい。この場合、添加量は総計で10原子%以下とするこ

10

20

30

40

50

とが好ましい。

【0036】

磁石本体は、実質的に正方晶系の結晶構造の主相を有する。この主相の粒径は、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。そして、通常、体積比で $1 \sim 50\%$ の非磁性相を含むものである。

【0037】

このような磁石本体を製造するには、粉末冶金法を用いることが好ましい。粉末冶金法による磁石本体の製造は、以下のようにして行われる。まず、所望の組成の合金を、鑄造法やストリップキャスト法などの各種合金製造プロセスを用いて作製する。次いで、得られた合金を、ジョークラッシャー、ブラウンミル、スタンプミルなどの粗粉碎機を用いて $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度の粒径に粗粉碎した後、ジェットミル、アトライターなどの微粉碎機により $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度の粒径に微粉碎する。次いで、得られた粉末を、好ましくは磁場中にて成型する。成型時の磁場強度は、好ましくは 600 kA/m 以上である。成型圧力は、好ましくは $0.5 \sim 5 \text{ ton/cm}^2$ 程度である。次いで、得られた成型体を、 $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ で $0.5 \sim 10$ 時間、焼結し、急冷する。焼結時の雰囲気は、Arガス等の不活性ガス中または真空中であることが好ましい。この後、好ましくは不活性ガス雰囲気中または真空中で、 $500 \sim 900^\circ\text{C}$ にて $1 \sim 5$ 時間、熱処理（時効処理）を行い、任意の形状に加工する。こうして製造された磁石本体は、たとえばRがNdである場合に、特に磁気特性に優れる。

【0038】

(2) 次に、本実施形態では、得られた磁石本体に洗浄等の前処理を行う。

【0039】

この前処理は、本発明では任意の処理であるが、これを行うことで被膜の耐食性能をより向上させることができる。ただし、前処理を行わないことで被膜性能を著しく損なうものではない。

【0040】

前処理を行う場合、以下のプロセスを適用することが好ましい。

【0041】

まず、磁石本体の表面のバリなどを取り除くため、バレル研磨を行う。次いで、磁石本体の表面の汚れを取り除くために脱脂処理を行い、洗浄後にイオン交換水中で超音波洗浄を行う。脱脂処理で用いる脱脂液は、通常の鉄鋼用に使用されているものであれば特に限定されない。アルカリ系の脱脂液を使用すると洗浄効果が大きく、さらに成分中にキレート剤を含むものを使用すると、磁石表面を若干エッチングする効果があるのでより好ましい。脱脂液の成分としては、一般に苛性ソーダ(NaOH)を主成分として、その他添加剤は特定するものでない。

【0042】

また、脱脂後の磁石本体の表面をさらに清浄化する場合、化学エッチングを行ってもよい。化学エッチングで使用する酸としては、硝酸を用いることが好ましい。一般の鋼材にメッキ処理を施す場合、塩酸、硫酸等の非酸化性の酸が用いられることが多い。しかし、本実施形態での磁石本体のように、磁石本体が希土類元素を含む場合には、これらの酸を用いて処理を行うと、酸により発生する水素が磁石本体の表面に吸蔵され、吸蔵部位が脆化して多量の粉状未溶解物が発生する。この粉状未溶解物は、表面処理後の面粗れ、欠陥および密着不良を引き起こすため、上述した非酸化性の酸を化学エッチング処理液に含有させないことが好ましい。したがって、水素の発生が少ない酸化性の酸である硝酸を用いることが好ましく、さらにアルドン酸またはその塩が同時に含有されているのが表面に目視で確認不可なレベルの凹凸が形成され、塗膜の密着力が向上するのでより一層好ましい。なお、このような密着性の向上は、アルドン酸またはその塩によって選択的に実現し、他の有機酸、例えばクエン酸、酒石酸等では実現しない。

【0043】

このような前処理による磁石本体の表面の溶解量は、表面から平均厚みで $5 \mu\text{m}$ 以上、好

10

20

30

40

50

ましくは $10 \sim 15 \mu\text{m}$ とするのが好適である。磁石本体の表面の加工による変質層や酸化層を完全に除去することで、磁石表面の腐食の起点を減少させ、耐食性をより向上させることが可能となる。

【0044】

前処理に用いられる処理液の硝酸濃度は、好ましくは1規定以下、特に好ましくは 0.5 規定以下である。硝酸濃度が高すぎると、磁石本体の溶解速度が極めて速く、溶解量の制御が困難となり、特にバレル処理のような大量処理ではバラツキが大きくなり、製品の寸法精度が維持できない。また、硝酸濃度が低すぎると、溶解量の不足となる。このため、硝酸濃度は1規定以下、特に $0.5 \sim 0.05$ 規定以下とするのが望ましい。また、処理終了時のFeの溶解量は、 $1 \sim 10 \text{g/l}$ 程度とする。

10

【0045】

前処理を行った磁石本体の表面から少量の未溶解物、残留酸成分を完全に除去するため、超音波を使用した洗浄を実施することが好ましい。この超音波洗浄は、磁石本体の表面に錆を発生させる塩素イオンが極めて少ない純水中で行うのが好ましい。また、前記超音波洗浄の前後、および前記前処理の各過程で必要に応じて同様な水洗を行ってもよい。

【0046】

(3)次に、前処理が施された磁石本体の表面をアルカリ珪酸塩溶液で処理して、前記磁石本体の表面にアルカリ珪酸塩被膜を形成する。

【0047】

本実施形態では、磁石本体をアルカリ珪酸塩水溶液に浸漬し、乾燥して磁石本体の表面にアルカリ珪酸塩被膜を形成する方法を採用しているが、本発明ではこれに限定されるものではない。

20

【0048】

アルカリ珪酸塩としては、水ガラス(Na_2O と SiO_2 が主成分の珪酸ナトリウム)、珪酸カリウムなどが挙げられるが、安価で入手容易な点で、水ガラスが好ましい。水溶液中の SiO_2 と M_2O (ただし、MはNa、Kなどのアルカリ金属、好ましくはNaまたはK)とのモル比($n = \text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$)は、 $0.5 \sim 15$ の範囲が好ましく、水に対する溶解度および乾燥後の被膜安定性の点では、 $0.5 \sim 8$ の範囲がより好ましい。モル比が大きすぎると、被膜が脆くなるためクラックが生じやすくなる。

【0049】

前記アルカリ珪酸塩水溶液は、イオン交換水中に、 $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ (ただし、MはNa、Kなどのアルカリ金属)が SiO_2 換算で $3 \sim 50\%$ 程度溶解しているのが好ましい。 SiO_2 換算で $3 \sim 50\%$ 程度溶解している水溶液を用いた場合、乾燥後に被膜を薄膜に、かつ均一化させることができる。なお、被膜をより均一化させるために超微粒子状シリカ、コロイダルシリカ等を添加してもよい。

30

【0050】

乾燥は、被膜表面の水分が除去され、被塗物同士の貼り付きが生じない程度に行えばよく、室温で放置することによってもよい。ただし、作業性を向上させるために、 $40 \sim 150^\circ\text{C}$ 程度、好ましくは $40 \sim 120^\circ\text{C}$ 程度の温度で $5 \sim 60$ 分程度、好ましくは $5 \sim 30$ 分程度の乾燥を行ってもよい。乾燥の方法は、限定されず、エアーを吹き付ける方法によってもよい。なお、必要に応じて、アルカリ珪酸塩水溶液への浸漬、乾燥処理を2回以上行ってもよい。

40

【0051】

前記磁石本体の表面に形成するアルカリ珪酸塩被膜の厚みは、特に限定されないが、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 以下で形成することが好ましく、より好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $3 \mu\text{m}$ 以下で形成する。形成される被膜の厚みが薄すぎると、十分な耐食性を得ることが困難である。その反面、被膜の厚みが厚すぎると、均一な膜厚を得ることが困難となり、しかも磁気特性の損失が大きくなる。すなわち、磁気特性の損失をできる限り少なくし、しかも耐食性を十分に保持しつつ均一な膜厚を得るとの観点からは、上記範囲で形成することが好ましい。

50

【0052】

次に、磁石本体の表面に形成されたアルカリ珪酸塩被膜を酸性水溶液で処理し、純水で洗浄後、前記アルカリ珪酸塩被膜を硬化させて珪酸保護被膜を生成させる。純水で洗浄を行うのは、乾燥後に酸が濃縮されて磁石を腐食させるのを防止するためである。ただし、本発明では、アルカリ珪酸塩被膜の全てを硬化させて保護被膜を生成させてもよいが、アルカリ珪酸塩被膜の表面部分のみを硬化させて保護被膜を生成させてもよい。

【0053】

本実施形態では、アルカリ珪酸塩被膜が形成された磁石本体を酸性水溶液に浸漬し、純水中で洗浄、乾燥してアルカリ珪酸塩被膜を硬化させる方法を採用しているが、本発明ではこれに限定されるものではない。

10

【0054】

アルカリ珪酸塩は、エタノール、アセトン等の水に可溶な有機溶媒と接触するとゲル化する性質を有するが、再度水で溶解される性質を有する。しかしながら、酸性水溶液に接触すると、アルカリ珪酸塩は加水分解されてゲル状珪酸が形成されるため、水に対する溶解性が著しく低下する。

【0055】

酸性水溶液に含まれる酸としては、本発明では、ホウ酸、シュウ酸および亜硫酸から選ばれる少なくとも一つを含み、NdなどのR（RはYを含む希土類元素の一種以上）に対して水に不溶な塩を生成するものを用いる。中でも、ホウ酸およびシュウ酸は、pH緩衝作用があり、溶液を管理し易い点で好ましい。このような特定の酸を含む酸性水溶液を用いて処理することで、アルカリ珪酸塩を硬化させ、しかも被膜に含まれるアルカリ成分を確実に除去し、その結果、被膜の安定化が可能になることを本発明者らは見いだした。

20

【0056】

酸性水溶液は、pHが3以上に調製されていることが好ましく、より好ましくは4.5以上に調製される。溶液のpHが低すぎると被膜に微少な欠陥があった場合に磁石本体を侵すおそれがあるからである。pHの上限は、好ましくは7である。

【0057】

酸性水溶液は、温度が80℃以下に調製されていることが好ましく、より好ましくは50℃以下に調整されている。所定温度以下に調製されている酸性水溶液で処理を行うことにより、被膜に損傷を与えることなく、被膜からアルカリ成分を十分に除去して、被膜の安定化を図ることができる。

30

【0058】

酸性水溶液での処理時間は、30分以内であることが好ましく、より好ましくは10分以内である。アルカリ珪酸塩は酸性水溶液と接触すれば、速やかに硬化するため、酸性水溶液での処理時間が長すぎると、生産性の面で好ましくなく、効率的な被膜の安定化に支障を来すことになるからである。

【0059】

本実施形態では、アルカリ珪酸塩被膜を酸性水溶液に浸漬した後、純水中で洗浄して被膜表面を乾燥させる。このとき、通常は40～150℃で乾燥を行い表面の水分を除去するが、工程簡略化のためアルコール浸漬して風乾することとしてもよい。

40

【0060】

以上のような工程を経ることにより、磁石本体の表面に安定化した保護被膜が形成された永久磁石が製造される。

【0061】

本実施形態に係る永久磁石の製造方法では、磁石本体の表面に形成されたアルカリ珪酸塩被膜を特定の酸を含む酸性水溶液で浸漬処理し、このアルカリ珪酸塩被膜を硬化させて安定化した珪酸保護被膜を形成する。こうして形成された珪酸保護被膜は、極めて薄いにも係わらず、アルカリ成分が完全に中和されて除去され、安定化している。その結果、得られた永久磁石に耐食性が付与される。また、処理後の被膜は安定化しているので、その後に水と接触しても被膜が再溶解することはない。これにより被膜の接着強度が低下するこ

50

とはなく、高い接着性を維持でき、しかもモータ機器などに組み入れた後に磁石周辺を汚染することもない。

【0062】

以上、本発明の実施形態について説明してきたが、本発明はこうした実施形態に何等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内において種々なる態様で実施し得ることは勿論である。

【0063】

【実施例】

以下に、本発明の実施形態を実施例および比較例を挙げて具体的に説明する。なお、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0064】

実施例 1

粉末冶金法によって作成した、 $14.7\text{Nd}-77.6\text{Fe}-1.6\text{Co}-6.1\text{B}$ （数字は原子比）の組成からなる鋳塊を粗粉碎し、さらに不活性ガスによるジェットミル粉碎で平均粒径が約 $3.5\text{ }\mu\text{m}$ の微粉末を得た。得られた微粉末を金型内に充填し、 1185 kA/m の磁界を印加して 1.0 ton/cm^2 の圧力で成型した。次いで、真空中で焼結、熱処理を経て焼結体を得た。得られた焼結体を、 $10\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times$ 厚さ 3 mm の大きさに切り出し加工し、さらにバレル研磨およびアルカリ脱脂処理を行って、永久磁石本体を得た。

【0065】

次いで、JIS-3号珪酸ナトリウム（旭電化（株）製）を純水に溶解して作製された、重量比：20%の珪酸ナトリウム水溶液（モル比 $n = (\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}) = 3$ ）に、前記得られた永久磁石本体を浸漬、室温（ 25°C ）で30分放置して乾燥することにより、永久磁石本体の表面に珪酸ナトリウム被膜を形成した。珪酸ナトリウム被膜の膜厚は $0.3\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0066】

次いで、珪酸ナトリウム被膜が形成された永久磁石本体を、室温（ 25°C ）に調製されたホウ酸水溶液（ $\text{pH} = 3.4$ ）に浸漬時間：1分浸漬した後、純水中で洗浄後、 120°C で10分、乾燥することにより、珪酸ナトリウム被膜の全てを硬化させて珪酸保護被膜を生成させた。これにより、永久磁石サンプルを得た。生成した珪酸保護被膜の厚みは $0.3\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0067】

実施例 2

室温（ 25°C ）に調製されたシュウ酸水溶液（ $\text{pH} = 5.8$ ）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして永久磁石サンプルを得た。

【0068】

実施例 3

室温（ 25°C ）に調製された亜硫酸水溶液（ $\text{pH} = 4.9$ ）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして永久磁石サンプルを得た。

【0069】

実施例 4

室温に調製されたホウ酸水溶液（ $\text{pH} = 4.7$ ）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして永久磁石サンプルを得た。

実施例 4-1

ホウ酸水溶液に1分浸漬した後の永久磁石本体を、純水中で洗浄後、室温で放置することにより、珪酸ナトリウム被膜の全てを硬化させて珪酸保護被膜を生成させた以外は、実施例 4 と同様にして永久磁石サンプルを得た。

【0070】

実施例 5

75°C に調製されたホウ酸水溶液（ $\text{pH} = 4.7$ ）を用いた以外は、実施例 1 と同様にし

10

20

30

40

50

て永久磁石サンプルを得た。

【0071】

実施例 6

室温に調製されたホウ酸水溶液（ $\text{pH} = 6.3$ ）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして永久磁石サンプルを得た。

【0072】

実施例 7

永久磁石本体を珪酸ナトリウム水溶液に浸漬した後、 150°C で30分放置して乾燥して珪酸ナトリウム被膜を形成し、かつ室温（ 25°C ）に調製されたホウ酸水溶液（ $\text{pH} = 4.7$ ）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして永久磁石サンプルを得た。

10

【0073】

実施例 8

永久磁石本体を珪酸ナトリウム水溶液に浸漬した後、 150°C で30分放置して乾燥して珪酸ナトリウム被膜を形成し、かつ 75°C に調製されたホウ酸水溶液（ $\text{pH} = 4.7$ ）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして永久磁石サンプルを得た。

実施例 9

珪酸ナトリウムの重量比を50%に調製した珪酸ナトリウム水溶液（モル比 $n = (\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}) = 2$ ）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして永久磁石サンプルを得た。

【0074】

20

比較例 1

室温（ 25°C ）に調製された硝酸水溶液（ $\text{pH} = 2.4$ ）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして永久磁石サンプルを得た。

【0075】

比較例 2

室温（ 25°C ）に調製された塩酸水溶液（ $\text{pH} = 2.6$ ）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして永久磁石サンプルを得た。

【0076】

比較例 3

永久磁石本体に珪酸ナトリウム被膜を形成した後、ホウ酸水溶液（ $\text{pH} = 3.4$ ）への浸漬を行わずに、 50°C に調製された純水への浸漬を15分間行い、乾燥させた以外は、実施例 1 と同様にして永久磁石サンプルを得た。

30

【0077】

比較例 4

硝酸水溶液の pH を4.4に変えた以外は、比較例 1 と同様にして永久磁石サンプルを得た。

【0078】

比較例 5

塩酸水溶液の pH を4.8に変えた以外は、比較例 2 と同様にして永久磁石サンプルを得た。

40

【0079】

実施例 1～9 および比較例 1～5 で得られたそれぞれの永久磁石サンプルを用いて、耐湿性（耐食性）、耐溶解性（耐汚染性）および接着性の評価を行った。

【0080】

「耐湿性」は、永久磁石サンプルを、 85°C 、85%RH試験槽に168時間投入した後の外観変化を観察することにより行った。そして、「変化なし」の場合を耐食性ありと、「錆が発生」した場合を耐食性なしと、それぞれ評価した。

【0081】

「耐溶解性」は、永久磁石サンプルを、50ccの超純水に浸漬し、 40°C で20時間放置後、当該磁石サンプルからのNa溶出量（ ppm/cm^2 ）を、誘導結合高周波プラ

50

ズマ分光分析（ICP分光分析、Inductively Coupled Plasma Spectrometry）にて測定することにより行った。そして、超純水へのNa溶出量が 0.1 ppm/cm^2 未満（好ましくは 0.05 ppm/cm^2 以下）の場合を耐溶解性ありと評価した。

【0082】

「接着性」は、永久磁石サンプルに、嫌気性アクリル系接着剤（ロックタイト392）を塗布し、表面が洗浄された鉄板に圧着した後、 150°C に昇温した乾燥機に30分投入後、圧縮せん断試験を行うことにより評価した。そして、接着強度が 80 kg/cm^2 以上の場合を接着性良好と評価した。なお、圧縮せん断試験では、サンプル数を各10個とし、サンプル形状を $10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times$ 厚さ 3 mm とし、その平均値を接着強度とした。圧縮せん断試験は室温で 5 mm/分 の速度で行った。

10

【0083】

結果を表1に示す。

【0084】

【表1】

表 1

	珪酸ナトリウム水溶液			酸性水溶液			被膜の最終 膜厚(μm)	外観変化 (耐湿性)	Na溶出量(ppm/ cm^2) (耐溶解性)	接着強度(kg/cm^2) (接着性)
	浸漬後の乾燥	純水洗	膜厚(μm)	種類	pH	温度($^{\circ}\text{C}$)				
実施例1	室温放置	—	0.3	ホウ酸	3.4	室温	0.3	変化なし	0.002	299
実施例2	室温放置	—	0.3	シュウ酸	5.8	室温	0.3	変化なし	0.002	270
実施例3	室温放置	—	0.3	亜硫酸	4.9	室温	0.3	変化なし	0.001	275
実施例4	室温放置	—	0.4	ホウ酸	4.7	室温	0.4	変化なし	0.001	345
実施例4-1	室温放置	—	0.4	ホウ酸	4.7	室温	0.4	変化なし	0.001	291
実施例5	室温放置	—	0.3	ホウ酸	4.7	75	0.3	変化なし	0.001	307
実施例6	室温放置	—	0.4	ホウ酸	6.3	室温	0.4	変化なし	0.001	282
実施例7	150 $^{\circ}\text{C}$ 、30分	—	0.3	ホウ酸	4.7	室温	0.3	変化なし	0.002	261
実施例8	150 $^{\circ}\text{C}$ 、30分	—	0.3	ホウ酸	4.7	75	0.3	変化なし	0.001	273
実施例9	室温放置	—	1.3	ホウ酸	3.4	室温	1.3	変化なし	0.003	284
比較例1	室温放置	—	0.3	硝酸	2.4	室温	0.3	錆発生	0.001	278
比較例2	室温放置	—	0.3	塩酸	2.6	室温	0.3	錆発生	0.001	241
比較例3	室温放置	50 $^{\circ}\text{C}$ 、15分	0.4	—	—	—	0.4	錆発生	0.184	38
比較例4	室温放置	—	0.3	硝酸	4.4	室温	0.3	錆発生	0.002	269
比較例5	室温放置	—	0.3	塩酸	4.8	室温	0.3	錆発生	0.001	281

【0085】

表1に示すように、特定の酸を含む酸性水溶液で浸漬処理した実施例1～9の磁石サンプルでは、比較例1～5の磁石サンプルと比較して、耐湿性（耐食性）、耐溶解性および接着性のいずれも優れていることが確認できた。

【0086】

参考例1

室温に調製された亜硫酸水溶液（ $\text{pH}=2.2$ ）を用いた以外は、実施例1と同様にして永久磁石サンプルを得た。

10

20

30

40

50

【0087】

参考例 2

珪酸ナトリウムの重量比を 3 % に調製した珪酸ナトリウム水溶液（モル比 $n = (\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}) = 1$ ）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして永久磁石サンプルを得た。

参考例 3

珪酸ナトリウムの重量比を 80 % に調製した珪酸ナトリウム水溶液（モル比 $n = (\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}) = 2$ ）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして永久磁石サンプルを得た。

参考例 4

85℃に調製されたホウ酸水溶液（ $\text{pH} = 3.4$ ）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして永久磁石サンプルを得た。

10

【0088】

参考例 1～4 で得られた永久磁石サンプルを用いて、耐湿性、耐溶解性および接着性の評価を行った。

その結果、参考例 1 のサンプルでは、酸処理に用いた水溶液の pH が 2.2 であったので、実施例 1 のサンプル（ $\text{pH} = 3.4$ ）と比較して磁石本体の素材が若干侵される傾向が見られたが、実用に際しては問題がないことが確認できた。

参考例 2 のサンプルでは、形成される被膜の厚みが $0.005\ \mu\text{m}$ と薄膜であったため、実施例 1 のサンプル（膜厚 = $0.3\ \mu\text{m}$ ）と比較して耐食性が低下する傾向が見られた。参考例 3 のサンプルでは、形成される被膜の厚みが $7.1\ \mu\text{m}$ の厚膜であったため、実施例 1 のサンプル（膜厚 = $0.3\ \mu\text{m}$ ）と比較して被膜が均一に形成されない傾向が見られたが、実用に際しては問題がないことが確認できた。

20

参考例 4 では、ホウ酸水溶液の温度が 85℃に調製されていたため、実施例 1（ホウ酸水溶液の温度：室温）と比較して、被膜に損傷を与える傾向がみられたが、実用に際しては問題がないことが確認できた。

【0089】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、耐食性や接着性に優れ、磁石周辺を汚染するおそれが少ない保護被膜を有する磁石を安価に製造できる磁石の製造方法を提供することができる。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 2 3 D	5/00	(2006.01)	C 2 3 D	5/00	K
H 0 1 F	1/053	(2006.01)	H 0 1 F	1/04	H
B 2 2 F	1/02	(2006.01)	B 2 2 F	1/02	E

(72)発明者 西沢 剛一
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

審査官 山田 正文

(56)参考文献 特開2000-182813 (JP, A)
特開平02-025580 (JP, A)
特開昭58-096876 (JP, A)
特開昭55-062166 (JP, A)
特開平07-201620 (JP, A)
特開2000-297383 (JP, A)
特開昭63-150905 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01F 41/02
H01F 1/053
H01F 7/02
B22F 3/24 102
C23C 22/00
C23C 22/06
C23C 22/74
C23D 5/00