

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4162884号
(P4162884)

(45) 発行日 平成20年10月8日(2008.10.8)

(24) 登録日 平成20年8月1日(2008.8.1)

(51) Int.Cl.

F 1

B22F 3/24 (2006.01)

B22F 3/24 102Z

C22C 38/00 (2006.01)

C22C 38/00 303D

H01F 1/053 (2006.01)

H01F 1/04 H

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2001-354286 (P2001-354286)	(73) 特許権者	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成13年11月20日 (2001.11.20)	(74) 代理人	100079304 弁理士 小島 隆司
(65) 公開番号	特開2003-158006 (P2003-158006A)	(74) 代理人	100114513 弁理士 重松 沙織
(43) 公開日	平成15年5月30日 (2003.5.30)	(74) 代理人	100120721 弁理士 小林 克成
審査請求日	平成16年1月21日 (2004.1.21)	(74) 代理人	100124590 弁理士 石川 武史
審判番号	不服2006-15028 (P2006-15028/J1)	(72) 発明者	浜田 隆二 福井県武生市北府2-1-5 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内
審判請求日	平成18年7月13日 (2006.7.13)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐食性希土類磁石

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

R-T-M-B (RはYを含む希土類元素の少なくとも一種、TはFe又はFe及びCo、MはTi, Nb, Al, V, Mn, Sn, Ca, Mg, Pb, Sb, Zn, Si, Zr, Cr, Ni, Cu, Ga, Mo, W, Taから選ばれる少なくとも一種の元素であつて、各元素の含有量がそれぞれ5wt% R 40wt%、50wt% T 90wt%、0wt% M 8wt%、0.2wt% B 8wt%)で表記される希土類永久磁石の表面に、シリコーンレジンと、Al, Mg, Ca, Zn, Si, Mnの中から選ばれる少なくとも一種の金属及び/又はこれらの合金のフレーク状微粉末と、亜リン酸亜鉛、亜リン酸亜鉛ニッケル、亜リン酸亜鉛マグネシウム、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸マンガンより選ばれる亜リン酸塩、次亜リン酸カルシウム、次亜リン酸ナトリウムより選ばれる次亜リン酸塩、フィチン酸亜鉛、フィチン酸エチルアミン、フィチン酸ナトリウム、フィチン酸マグネシウムより選ばれるフィチン酸塩、ホウ酸亜鉛、ホウ酸アンモニウムより選ばれるホウ酸塩、ホスホン酸塩、及びポリリン酸アルミニウムからなる群から選択される上記磁石及びフレーク状微粉末の金属イオンに対し錯化力を有する錯化剤とを含有する皮膜を有することを特徴とする耐食性希土類磁石。

【請求項2】

シリコーンレジンとして、メチル系シリコーンレジン、メチルフェニル系シリコーンレジン、又はシリコーンと有機樹脂を組み合わせた変性シリコーンレジンを用いることを特徴とする請求項1記載の耐食性希土類磁石。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載の皮膜の平均厚みが 1 ~ 40 μm である耐食性希土類磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、 R - T - M - B (R は Y を含む希土類元素の少なくとも一種、 T は Fe 又は Fe 及び Co 、 M は Ti , Nb , Al , V , Mn , Sn , Ca , Mg , Pb , Sb , Zn , Si , Zr , Cr , Ni , Cu , Ga , Mo , W , Ta から選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ 5 wt % R 40 wt % 、 50 wt % T 90 wt % 、 0 wt % M 8 wt % 、 0.2 wt % B 8 wt %) で表記される耐食性希土類永久磁石に関するものである。 10

【0002】

【従来の技術】

希土類永久磁石は、その優れた磁気特性のため、各種電気製品やコンピュータの周辺機器等、幅広い分野で多用されており、重要な電気、電子材料である。特に、 Nd - Fe - B 系永久磁石は、 Sm - Co 系永久磁石に比べて主要元素である Nd が Sm より豊富に存在すること、 Co を多量に使用しないことから原材料費が安価であり、磁気特性も Sm - Co 系永久磁石をはるかにしのぐ極めて優れた永久磁石である。このため、近年ますます Nd - Fe - B 系永久磁石の使用量は増大し、用途も広がりつつある。 20

【0003】

しかし、 Nd - Fe - B 系永久磁石は主成分として希土類元素および鉄を含有するため、湿度をおびた空気中で短時間の内に容易に酸化するという欠点を持っている。このため、磁気回路に組み込んだ場合には、これらの酸化により磁気回路の出力を低下したり、錆が機器周辺を汚染する問題がある。 20

【0004】

特に最近は、自動車用モータやエレベータ用モータなどのモータ類にも Nd - Fe - B 系永久磁石が使われはじめているが、これらは高温かつ湿潤な環境での使用を余儀なくされる。また、塩分を含んだ湿気に曝されることも想定しなくてはならず、より高い耐食性を低コストで実現することが要求されている。更に、これらのモータ類は、その製造工程において短時間ではあるが、磁石が 300 以上に加熱されることがあり、このような場合には耐熱性も合わせて要求される。 30

【0005】

Nd - Fe - B 系永久磁石の耐食性を改善するため、多くの場合、樹脂塗装、 Al イオンプレーティング、 Niめっき等の各種表面処理が施されるが、上記のような厳しい条件にこれらの表面処理で対応することは現段階の技術では難しい。例えば、樹脂塗装は耐食性が不足する上、耐熱性がない。 Ni メッキにはピンホールがわずかながら存在するため、塩分を含んだ湿気中では錆が発生する。イオンプレーティングは耐熱性、耐食性においてはおおむね良好であるが、大掛かりな装置を必要とし、低コストを実現するのは困難である。 40

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような過酷な条件での使用に耐える希土類系永久磁石を提供するためになされたもので、該磁石に耐食性、耐熱性を有する皮膜を付与した耐食性希土類磁石を安価に提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、高耐食性を有する希土類系永久磁石について鋭意検討した結果、 R - T - M - B (R は Y を含む希土類元素の少なくとも一種、 T は Fe 又は Fe 及び Co 、 M は Ti , Nb , Al , V , Mn , Sn , Ca , Mg , Pb , Sb , Zn , Si , Zr , Cr , Ni , Cu , Ga , Mo , W , Ta から選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素 50

の含有量がそれぞれ 5 w t % R 40 w t %, 50 w t % T 90 w t %, 0 w t % M 8 w t %, 0.2 w t % B 8 w t %) で表記される希土類永久磁石の表面に、シリコーンレジンと、Al, Mg, Ca, Zn, Si, Mnの中から選ばれる少なくとも一種の金属及び/又はこれらの合金のフレーク状微粉末と、上記磁石及びフレーク状微粉末の金属イオンに対し錯化力を有する錯化剤として、亜リン酸亜鉛、亜リン酸亜鉛ニッケル、亜リン酸亜鉛マグネシウム、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸マンガンより選ばれる亜リン酸塩、次亜リン酸カルシウム、次亜リン酸ナトリウムより選ばれる次亜リン酸塩、フィチン酸亜鉛、フィチン酸エチルアミン、フィチン酸ナトリウム、フィチン酸マグネシウムより選ばれるフィチン酸塩、ホウ酸亜鉛、ホウ酸アンモニウムより選ばれるホウ酸塩、ホスホン酸塩、及びポリリン酸アルミニウムからなる群から選択される上記磁石及びフレーク状微粉末の金属イオンに対し錯化力を有する錯化剤とを含有する皮膜を有することにより、耐食性希土類磁石を提供できることを知見し、諸条件を確立して本発明を完成させた。

【0008】

従って、本発明は、上記希土類永久磁石の表面に、シリコーンレジンとフレーク状金属微粉末と錯化剤を含有する皮膜を有することを特徴とする耐食性希土類磁石を提供する。

【0009】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の耐食性希土類磁石は、R - T - M - B (R は Y を含む希土類元素の少なくとも一種、T は Fe 又は Fe 及び Co、M は Ti, Nb, Al, V, Mn, Sn, Ca, Mg, Pb, Sb, Zn, Si, Zr, Cr, Ni, Cu, Ga, Mo, W, Ta から選ばれる少なくとも一種の元素であって、各元素の含有量がそれぞれ 5 w t % R 40 w t %, 50 w t % T 90 w t %, 0 w t % M 8 w t %, 0.2 w t % B 8 w t %) で表記される希土類永久磁石の表面に、特定組成の皮膜を形成したものである。なお、w t % は重量 % を意味する。

【0010】

ここで、上記 R - T - M - B 希土類永久磁石において、R としては、Ce, Pr, Nd, Tb, Dy が好ましく、その含有量は特に 10 ~ 35 w t % の範囲であることが好ましい。また、T において、Co は Fe と Co の総量中、20 w t % 以下、特に 0 ~ 10 w t % であることが好ましく、T の含有量は特に 55 ~ 85 w t % の範囲であることが好ましい。M としては、特に Nb, Al, V, Sn, Si, Zr, Cu, Ga, Mo, W が好ましく、その含有量は特に 0 ~ 2 w t % の範囲であることが好ましい。

更に、B の好適含有量は 0.5 ~ 2 w t % の範囲であることが好ましい。

【0011】

本発明に用いられる前記 R - T - M - B 希土類永久磁石を製造するに当っては、公知の方法が採用される。通常は、まず必要な原料金属を真空又は不活性ガス、好ましくは Ar 霧囲気中で溶解して作成する。原料金属は、純希土類元素、希土類合金、純鉄、フェロボロン、更にはこれらの合金等を使用するが、工業生産において不可避な各種不純物、代表的には C, N, O, H, P, S 等は含まれるものとする。得られた合金は R₂Fe₁₄B 相の他に Fe、R リッチ相、B リッチ相などが残る場合があり、必要に応じて溶体化処理を行う。その時の条件は真空又は Ar 霧囲気の下、700 ~ 1,200 の温度で 1 時間以上熱処理すればよい。

【0012】

次に、作成された原料金属は粗粉碎、微粉碎と段階的に粉碎される。平均粒径は 0.5 ~ 20 μm の範囲にすると良い。0.5 μm 未満では酸化されやすく、磁気特性が低下してしまう場合がある。また、20 μm を超えると焼結性が悪くなるおそれがある。

【0013】

該微粉末は磁場中成形プレスによって所定の形状に成形され、続いて焼結を行う。焼結は 900 ~ 1,200 の温度範囲で真空又は Ar 霧囲気下にて 30 分以上行う。焼結後、更に焼結温度以下の低温で 30 分以上時効熱処理することがよい。

10

20

30

40

50

【0014】

磁石を製造する方法としては、上記の方法だけでなく、2種類の組成の異なる合金粉末を混合、焼結して高性能Nd磁石を製造する、いわゆる2合金法を用いてもよい。特許第2853838号、同第2853839号、特開平5-21218号、特開平5-21219号、特開平5-74618号、特開平5-182814号公報には、磁性体構成相の種類、特性等を考慮して2種類の合金の組成を決定し、これらを組み合わせることにより、高残留磁束密度と高保磁力、更に高エネルギー積を有するバランスのとれた高性能Nd磁石を製造する方法が提案されている。

【0015】

本発明における希土類系永久磁石には、工業生産において不可避な不純物元素、代表的にはC, N, O, H, P, S等が含まれるが、その総和は2wt%以下であることが望ましい。2wt%を超えると永久磁石中の非磁性成分が多くなって残留磁束密度が小さくなり好ましくない場合がある。また、希土類元素がこれら不純物に消費されてしまい、焼結不良になり、保磁力が低くなるおそれがある。不純物の総和は低ければ低いほど残留磁束密度、保磁力ともに高くなる。

【0016】

本発明においては、前記永久磁石の表面に、シリコーンレジンとフレーク状金属微粉末と錯化剤を含有する処理液を塗布し、続いて加熱硬化させることで、磁石表面に高耐食性皮膜を形成する。

【0017】

本発明における処理液に用いられるシリコーンレジンの種類は特に限定されるものではないが、メチルシリコーンレジン、メチルフェニルシリコーンレジンなどのストレートシリコーンレジンや、シリコーンとさまざまな有機樹脂を組み合わせた変性シリコーンレジン、例えばシリコーンポリエステル樹脂やシリコーンエポキシ樹脂、シリコーンアルキッド樹脂、シリコーンアクリル樹脂等のレジンから選ぶことができる。また、これらを2種類以上混合して用いることも出来る。なお、シリコーンレジンはシラノール基を含有するものであることが好ましい。重量平均分子量としては、特に限定されるものではないが、好ましくは5,000~5,000,000のものを使用するとよい。

【0018】

本発明にて使用するフレーク状微粉末としては、Al, Mg, Ca, Zn, Si, Mnの中から選ばれる少なくとも一種及び/又はこれらの合金のフレーク状微粉末を用いることができる。該微粉末の形状は、平均長径が0.1μm~15μm、平均厚さが0.01~5μmであって、かつアスペクト比(平均長径/平均厚さ)が2以上のものが好ましい。より好ましくは平均長径が1μm~10μm、平均厚さが0.1~0.3μmであって、かつアスペクト比(平均長径/平均厚さ)が10以上のものである。平均長径が0.1μm未満では、フレーク状微粉末が素地に平行に積層せず、密着力が不足する場合がある。平均長径が15μmを超えると、加熱焼付けの時、蒸発した揮発分によりフレークが持ち上げられ、素地に平行に積層せず、その結果密着の悪い皮膜になってしまうおそれがある。また、皮膜の寸法精度上、平均長径は15μm以下が望ましい。平均厚さが0.01μm未満のものは、フレークの製造段階でフレーク表面が酸化してしまい、膜が脆くなってしまい、耐食性が悪化する場合がある。平均厚さが5μmを超えると、前記処理液中のフレークの分散が悪くなってしまい、沈降しやすくなり、処理液が不安定になって、その結果耐食性が悪くなる場合がある。アスペクト比が2未満だとフレークが素地に平行に積層しにくく、密着不良になる場合がある。アスペクト比の上限はないが、あまり大きいものはコスト的に好ましくない。

【0019】

本発明において、錯化剤は、亜リン酸亜鉛、亜リン酸亜鉛ニッケル、亜リン酸亜鉛マグネシウム、亜リン酸マグネシウム、亜リン酸マンガンより選ばれる亜リン酸塩、次亜リン酸カルシウム、次亜リン酸ナトリウムより選ばれる次亜リン酸塩、フィチン酸亜鉛、フィチン酸エチルアミン、フィチン酸ナトリウム、フィチン酸マグネシウムより選ばれるフィ

10

20

30

40

50

チニ酸塩、ホウ酸亜鉛、ホウ酸アンモニウムより選ばれるホウ酸塩、ホスホン酸塩（例えばアミノアルキレンホスホン酸）、及びポリリン酸アルミニウムからなる群から選択される上記磁石及びフレーク状微粉末の金属イオンに対し錯化力を有する錯化剤である。

【0020】

処理液中のシリコーンレジンの配合量は5～90wt%、特に10～85wt%が好ましく、フレーク状微粉末の配合量は5～90wt%、特に10～85wt%が好ましい。また、錯化剤の配合量は1～50wt%、特に5～30wt%が好ましい。この処理液を作成するにあたっては、粘度調整のために各種溶剤を用いることが出来る。溶剤の種類としては、用いるシリコーンレジンと相溶性のあるものが望ましい。また、性能改善のため、分散剤、沈降防止剤、増粘剤、消泡剤、皮張り防止剤、乾燥剤、硬化剤、たれ防止剤などの各種添加剤を最大10重量%添加してもよい。

10

【0021】

前記永久磁石に前記処理液を塗布した後、加熱処理を行って硬化させる。塗布方法については特に限定されるものではなく、公知の方法で上記処理溶液を皮膜させればよい。加熱処理により、シリコーンレジンの末端のシラノール基が脱水縮合して硬い皮膜を形成すると考えられる。また、下地表面に存在する水酸基とシラノール基の反応により、下地との密着力が上がると考えられる。加熱条件については、大気又は不活性ガス中にて、50～500の間で、5分以上5時間未満維持することが望ましい。5分未満では硬化が不十分で、密着力も耐食性も悪くなる。また、5時間以上にすると、生産コスト上好ましくないばかりでなく、磁石にダメージを与える可能性もあるので、好ましくない。

20

【0022】

本発明における皮膜の形成にあたっては、繰り返して重ね塗りと加熱処理を行ってもよい。

【0023】

本発明における皮膜は、架橋されたシリコーンによってフレーク状微粉末や錯化剤が結合された構造となる（図1）。シリコーン1は加熱により徐々に分解し、一部シリカ2に変化して、シリコーン1とシリカ2が共存し、バインダーはシリカ2とシリコーン1から成るものと考えられる。高い耐食性を示す理由は定かではないが、微粉末がフレーク状であるため、これが素地に概ね平行にそろい、よく磁石を被覆し、遮蔽効果を持つものと考えられる。また、フレーク状微粉末3として永久磁石より卑な電位を持つ金属或いは合金を用いたときは、これらが先に酸化され、下地の磁石の酸化を抑制する効果があると考えられる。更に腐食環境下で、磁石やフレーク状微粉末からアノード溶解によって溶出した金属イオンを錯化剤4が捕捉し、不溶性の緻密な錯体を形成するため、腐食の進行が抑制される。また、生成された皮膜は無機物を多く含み、有機皮膜に比べて耐熱性が高いという特徴も有する。

30

【0024】

本発明における皮膜の平均厚さは1～40μm、好ましくは5～30μmの範囲にあることが望ましい。1μm未満では耐食性が不足して好ましくない場合がある。40μmを超えると、密着力低下や層間剥離を起こしやすくなり、好ましくない場合がある。更に、皮膜を厚くすると、外観形状が同一であっても、使用できる永久磁石の体積が小さくなるため、磁石使用上も好ましくない場合がある。

40

【0025】

【実施例】

以下、合成例、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0026】

【合成例】

Ar雰囲気の高周波溶解により重量比で、32Nd-1.2B-59.8Fe-7Coなる組成の鉄塊を作製した。このインゴットをジョウクラッシャーで粗粉碎し、更に窒素ガスによるジェットミルで微粉碎を行なって平均粒径が3.5μmの微粉末を得た。次に、

50

この微粉末を、10 kOe 磁界が印加された金型内に充填し1.0 t/cm²の圧力で成形した。ついで、真空中1100で2時間焼結し、更に550で1時間時効処理を施して永久磁石とした。得られた永久磁石から径21mm×厚み5mm寸法の磁石片を切り出し、バレル研磨処理を行なった後、超音波水洗を行い、試験片とした。

【0027】

[実施例1～6、比較例1～4]

表1の実施例1～6に記載したシリコーン、金属フレーク（平均長径3μm、平均厚さ0.2μm）、錯化剤を、記載の比で混合してホモジナイザで分散し、プロペラミキサで攪拌して、処理液を作成し、スプレー缶にて前記試験片に吹付けを行った。300にて30分加熱硬化させた後、膜厚を測定した結果、全て10μmであった。比較のため、前記試験片に膜厚を10μmに調整したA1イオンプレーティング、Niメッキ、エボキシ樹脂塗装を施したサンプルも作成した。これらのサンプルについて、塩水噴霧試験（JIS-Z-2371に準ずる。5%食塩水を35にて連続噴霧し、茶錆が発生するまでの時間で評価。）を行い、耐食性を評価した。また、350にて4時間加熱した後の皮膜の外観変化を目視にて調べた。本発明に記載の永久磁石は、他の表面処理を施した永久磁石と比べて、耐食性と耐熱性を併わせ持っていることがわかる。

【0028】

【表1】

	表面処理皮膜 (比は重量パーセント)	用いたシリコーンの 重量平均分子量	塩水噴霧試験 (時間)	350°C、4時間、加熱後の皮膜の外観
比較例 1	なし		4	変色
比較例 2	A1イオンプレーティング		200	一部変色
比較例 3	Niメッキ		50	変色、一部ひび割れ
比較例 4	エボキシ樹脂塗装		100	炭化、一部融解
実施例 1	メチルシリコーンレジン/A1フレーク/ホウ酸 亜鉛=40/40/20	2,000,000	1000	変化なし
実施例 2	シリコーンポリエステルレジン/Znフレーク/ ポリリン酸アルミニウム=50/40/10	10,000	1000	変化なし
実施例 3	メチルフェニルシリコーンレジン/Caフレーク/ 亜リン酸亜鉛=20/60/20	500,000	1000	変化なし
実施例 4	シリコーンアクリルレジン/Mnフレーク/次 亜リン酸ナトリウム=15/80/5	10,000	1000	変化なし
実施例 5	シリコーンエボキシレジン/Siフレーク/アミノアルキレンホスホン酸=70/10/20	20,000	1000	変化なし
実施例 6	メチルフェニルシリコーンレジン/Znフレーク/ フィチン酸エカルミン=55/15/30	500,000	1000	変化なし

【0029】

[実施例7～21]

実施例1, 2, 6のケースについて、膜厚のみ変化させたサンプルを作成し、碁盤目密着性試験（JIS-K-5400碁盤目試験に準ずる。カッターナイフで皮膜に1mmのマス100個が出来るように碁盤目状の切り傷を入れた後、セロファンテープを強く押しつけ、45度の角度に強く引いて剥がし、残った碁盤目の数で密着性を評価。）と塩水噴霧試験（JIS-Z-2371に準ずる。5%食塩水を35にて連続噴霧し、茶錆が発生するまでの時間で評価。）を行った。表2に結果を示す。表2より、膜厚が薄すぎると

10

20

30

40

50

耐食性が不足し、厚すぎると密着性が劣る場合がある。

【0030】

【表2】

	表面処理皮膜	平均膜厚 (μ m)	塩水噴霧試験 (時間)	基盤目密着力	
実施例 7	メチルシリコーンレジン／Alフレーク／ホウ酸亜鉛	0.5	50	100／100	10
実施例 8		1.0	500	100／100	
実施例 9		10	1000	100／100	
実施例 10		40	2000	100／100	
実施例 11		50	2000	80／100	
実施例 12	シリコーンホリエステルレジン／Znフレーク／ホリリン酸アルミニウム	0.5	50	100／100	20
実施例 13		1.0	500	100／100	
実施例 14		10	1000	100／100	
実施例 15		40	2000	100／100	
実施例 16		50	2000	80／100	
実施例 17	メチルフェニルシリコーンレジン／Znフレーク／フィチン酸エチルアミン	0.5	50	100／100	30
実施例 18		1.0	500	100／100	
実施例 19		10	1000	100／100	
実施例 20		40	2000	100／100	
実施例 21		50	2000	80／100	

【0031】

【発明の効果】

本発明によれば、シリコーンレジンとフレーク状金属微粉末と錯化剤を含有する処理液を希土類永久磁石の表面に塗布し、加熱硬化を行うことにより、耐食性永久磁石を安価に提供することができ、産業上その利用価値は極めて高い。

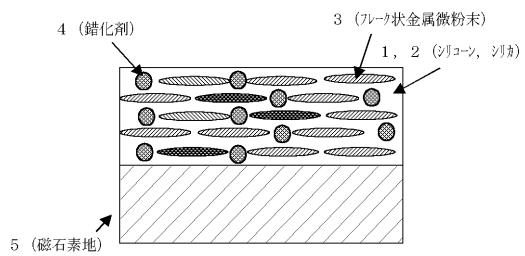
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の耐食性皮膜の構造の説明図である。

【符号の説明】

- 1 シリコーン
- 2 シリカ
- 3 フレーク状金属微粉末
- 4 錯化剤
- 5 磁石素地

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 美濃輪 武久

福井県武生市北府2-1-5 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内

合議体

審判長 橋本 武

審判官 棚田 一也

審判官 大澤 孝次

(56)参考文献 特開昭63-166944 (JP, A)

特開平6-299093 (JP, A)

特開2001-258793 (JP, A)

特開2000-226537 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01F1/08, H01F41/02