

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5691515号
(P5691515)

(45) 発行日 平成27年4月1日(2015.4.1)

(24) 登録日 平成27年2月13日(2015.2.13)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 F 41/02	(2006.01)
HO 1 F 1/057	(2006.01)
HO 1 F 1/08	(2006.01)
C 22 C 33/02	(2006.01)
C 21 D 6/00	(2006.01)
HO 1 F 41/02	HO 1 F 41/02
HO 1 F 1/04	HO 1 F 1/04
HO 1 F 1/08	HO 1 F 1/08
C 22 C 33/02	C 22 C 33/02
C 21 D 6/00	C 21 D 6/00

請求項の数 2 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-293533 (P2010-293533)	(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
(22) 出願日	平成22年12月28日(2010.12.28)	(74) 代理人	100106611 弁理士 辻田 幸史
(65) 公開番号	特開2012-142400 (P2012-142400A)	(74) 代理人	100087745 弁理士 清水 善廣
(43) 公開日	平成24年7月26日(2012.7.26)	(74) 代理人	100098545 弁理士 阿部 伸一
審査請求日	平成25年9月11日(2013.9.11)	(72) 発明者	藤原 真秀 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 日立金属株式会社磁性材料研究所内
		(72) 発明者	吉村 公志 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 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R-F e-B系焼結磁石の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重希土類元素 (R H : D y および T b から選択される少なくとも 1 種) 含有量が 4 . 5 m a s s % 以下の R - F e - B 系焼結磁石に対し、酸素分圧が 1×10^{-3} Pa ~ 1×10^{-5} Pa で水蒸気分圧が 1 0 0 0 Pa 未満であり、かつ、酸素分圧と水蒸気分圧の比率 (酸素分圧 / 水蒸気分圧) が 4 5 0 ~ 2 0 0 0 0 の雰囲気下、2 0 0 ~ 4 5 0 で熱処理を行う工程を含み、かつ、熱処理を行った温度からの磁石の降温を、少なくとも 1 0 0 に至るまで 6 5 0 / 時間以上の平均冷却速度で行うことを特徴とする耐食性 R - F e - B 系焼結磁石の製造方法。

【請求項2】

平均冷却速度を 2 0 0 0 / 時間以下とすることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、耐食性 R - F e - B 系焼結磁石の製造方法に関する。より詳細には、重希土類元素 (R H : D y および T b から選択される少なくとも 1 種) 含有量が少ないか、または R H を含まない、耐食性に優れる R - F e - B 系焼結磁石の製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

Nd - Fe - B 系焼結磁石に代表される R - Fe - B 系焼結磁石は、資源的に豊富で安価な材料が用いられ、かつ、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が、反応性の高い希土類元素：R を含むため、大気中で酸化腐食されやすいという特質を有する。従って、R - Fe - B 系焼結磁石は、通常、その表面に金属被膜や樹脂被膜などの耐食性被膜を形成して実用に供されるが、ハイブリッド自動車や電気自動車の駆動モータとして使用されたり、空調機のコンプレッサーなどに組み込まれたりする IPM (Interior Permanent Magnet) モータなどのように、磁石が部品に埋め込まれて使用される態様の場合には、必ずしもこのような耐食性被膜を磁石の表面に形成することは必要とされない。しかしながら、磁石が製造されてから部品に埋め込まれるまでの期間における磁石の耐食性の確保は当然に必要である。

10

上記の通り、R - Fe - B 系焼結磁石に対して耐食性を付与する方法としては、その表面に金属被膜や樹脂被膜などの耐食性被膜を形成する方法が代表的であるが、近年、酸化性雰囲気下での熱処理（酸化熱処理）を磁石に対して行うことによって磁石の表面を改質する方法が簡易耐食性向上技術として注目されている。例えば、特許文献 1 や特許文献 2 には、酸素を利用して酸化性雰囲気を形成して熱処理する方法が記載され、特許文献 3 ~ 特許文献 6 には、水蒸気を単独で利用して、或いは、水蒸気に酸素を組み合わせて酸化性雰囲気を形成して熱処理する方法が記載されている。しかしながら、これらの方法で磁石に対して表面改質を行っても、温度や湿度の管理がされていない輸送環境や保管環境などのよう、温度や湿度が変動することで磁石の表面に微細な結露を繰り返し生じさせてしまう環境では必ずしも十分な耐食性が得られないこと、特許文献 3 ~ 特許文献 6 においては、水蒸気分圧は 10 hPa (1000 Pa) 以上が好適とされているが、このような水蒸気分圧が高い雰囲気下で熱処理を行うと、磁石の表面で起こる酸化反応によって水素が副産物として大量に生成し、磁石が生成した水素を吸収して脆化することで磁気特性が低下してしまうことが本発明者らの検討によって明らかになった。そこで本発明者らは、R - Fe - B 系焼結磁石に対するより優れた表面改質方法として、酸素分圧と、特許文献 3 ~ 特許文献 6 において不適とされている 10 hPa 未満の水蒸気分圧を適切に制御した酸化性雰囲気下での熱処理方法、具体的には、酸素分圧が $1 \times 10^2 \text{ Pa} \sim 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ で水蒸気分圧が $0.1 \text{ Pa} \sim 1000 \text{ Pa}$ (但し 1000 Pa を除く) の雰囲気下、200 ~ 600 で熱処理を行う方法を特許文献 7 において提案した。

20

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特許第 2844269 号公報

【特許文献 2】特開 2002-57052 号公報

【特許文献 3】特開 2006-156853 号公報

【特許文献 4】特開 2006-210864 号公報

【特許文献 5】特開 2007-103523 号公報

【特許文献 6】特開 2007-207936 号公報

【特許文献 7】国際公開第 2009/041639 号

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、R - Fe - B 系焼結磁石が使用環境において高温に晒される場合には、その保磁力の低下に対する対策が必要とされる。こうした対策の一つとして、R として含まれる軽希土類元素 (R L : Nd および Pr から選択される少なくとも 1 種) の一部を、RH に置換することで保磁力を向上させる方法が知られている。しかしながら、RH は希少資源であるので使用量の削減が求められる他、RL の RH による置換割合が大きくなると残留磁束密度が低下するという問題がある。そこで、より少ない RH の使用量で残留磁束密度の低下を抑制しつつ保磁力を向上させる方法が各種提案されているが、こうした RH 含有量の少ない R - Fe - B 系焼結磁石や、RH を含まない磁石においても、当然のことな

50

がら耐食性の確保が必要となる。

そこで本発明は、R H含有量が少ないか、またはR Hを含まない、耐食性に優れるR - F e - B系焼結磁石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】

本発明者らは、上記の点に鑑みて鋭意検討を行う過程において、特許文献7において提案したR - F e - B系焼結磁石に対する表面改質方法を、R H含有量が少ない磁石や、R Hを含まない磁石に対して適用したところ、期待通りの表面改質効果が得られる一方で、全く意外なことに、R H含有量が多い磁石では起こらない保磁力低下が起こることがわかつた。そこで、この現象の解消を図るべくさらに検討を重ねた結果、所定の条件での熱処理を行った後の磁石の降温を急速に行なうことが、この現象の解消に有効であることを見出した。10

【0006】

上記の知見に基づいて完成された本発明の耐食性R - F e - B系焼結磁石の製造方法は、請求項1記載の通り、R H含有量が4.5 mass%以下のR - F e - B系焼結磁石に対し、酸素分圧が 1×10^3 Pa ~ 1×10^5 Paで水蒸気分圧が1000 Pa未満であり、かつ、酸素分圧と水蒸気分圧の比率(酸素分圧 / 水蒸気分圧)が450 ~ 20000の雰囲気下、200 ~ 450で熱処理を行う工程を含み、かつ、熱処理を行った温度からの磁石の降温を、少なくとも100に至るまで650 / 時間以上の平均冷却速度で行なうことを特徴とする。20

また、請求項2記載の製造方法は、請求項1記載の製造方法において、平均冷却速度を2000 / 時間以下とすることを特徴とする。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、R H含有量が少ないか、またはR Hを含まないR - F e - B系焼結磁石に対し、保磁力低下を起こすことなくその表面改質を行うことによって優れた耐食性を付与することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明の耐食性R - F e - B系焼結磁石の製造方法に好適に採用することができる連続処理炉の一例の概略図(側面図)である。30

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の耐食性R - F e - B系焼結磁石の製造方法は、R H含有量が4.5 mass%以下のR - F e - B系焼結磁石に対し、酸素分圧が 1×10^3 Pa ~ 1×10^5 Paで水蒸気分圧が1000 Pa未満であり、かつ、酸素分圧と水蒸気分圧の比率(酸素分圧 / 水蒸気分圧)が1 ~ 20000の雰囲気下、200 ~ 450で熱処理を行う工程を含み、熱処理を行った温度からの磁石の降温を、少なくとも100に至るまで650 / 時間以上の平均冷却速度で行なうことを特徴とするものである。

【0010】

熱処理を行う工程における酸素分圧を 1×10^3 Pa ~ 1×10^5 Paと規定するのは、酸素分圧が 1×10^3 Paよりも小さいと、雰囲気中の酸素量が少なすぎることで、磁石の表面改質に時間がかかりすぎたり、磁石のその保持部材と接する部分の表面改質が十分に行われないことにより、当該部分に十分な耐食性や安定性が付与されなかつたり当該部分に保持部材との接点跡が残ってしまったりする恐れがあるからである。一方、酸素分圧を 1×10^5 Paより大きくしても、酸素分圧を大きくすることによる磁石の表面改質効果はさほど認められず、コストアップを招来するだけになってしまふ恐れがあるからである。磁石の表面に対して所望する改質をより効果的かつ低コストに行なうためには、酸素分圧は 1×10^3 Pa ~ 5×10^4 Paが望ましく、 1×10^4 Pa ~ 3×10^4 Paがより望ましい。水蒸気分圧を1000 Pa未満と規定するのは、水蒸気分圧が1000 Pa 4050

a 以上であると、雰囲気中の水蒸気量が多すぎることで、磁石の表面を優れた耐食性を発揮する安定なものに改質することができない恐れがあるからである。磁石の表面に対して所望する改質をより効果的かつ低コストに行うためには、水蒸気分圧は 700 Pa 以下が望ましく、45 Pa 以下がより望ましい。なお、水蒸気分圧の下限は特段制限されるものではないが、通常、1 Pa が望ましい。酸素分圧と水蒸気分圧の比率を 1 ~ 20000 と規定するのは、当該比率が 1 よりも小さいと、雰囲気中の酸素量に対する水蒸気量が多すぎることで、磁石の表面を優れた耐食性を発揮する安定なものに改質することができない恐れがあるからである。一方、当該比率が 20000 よりも大きい雰囲気は特殊環境といえ、実用的でないからである。磁石の表面に対して所望する改質をより効果的かつ低コストに行うためには、当該比率は 10 ~ 10000 が望ましく、300 ~ 5000 がより望ましく、450 ~ 4000 がさらに望ましい。処理室内の雰囲気は、例えば、これらの酸化性ガスを所定の分圧となるように個別に導入することによって形成してもよいし、これらの酸化性ガスが所定の分圧で含まれる露点を有する大気を導入することによって形成してもよい。また、処理室内には、窒素ガスやアルゴンガスなどの不活性ガスを共存させてよい。雰囲気の全圧を大気圧やその近傍の圧力（具体的には例えば 9×10^4 Pa ~ 1.2×10^5 Pa）とすれば、特別な圧力調整手段を必要とすることなく所定の雰囲気を容易に形成して磁石の表面改質を行うことができる。10

【0011】

熱処理の温度を 200 ~ 450 と規定するのは、200 よりも低いと、磁石の表面に対して所望する改質を行い難くなる恐れがある一方、熱処理温度が 450 よりも高いと、磁石の磁気特性に悪影響を及ぼす恐れがあるからである。熱処理の温度は 240 ~ 430 が望ましく、280 ~ 400 がより望ましい。熱処理の時間は 1 分間 ~ 3 時間が望ましく、15 分間 ~ 2.5 時間がより望ましい。時間が短すぎると、磁石の表面に対して所望する改質を行い難くなる恐れがある一方、時間が長すぎると、磁石の磁気特性に悪影響を及ぼす恐れがある。20

【0012】

なお、磁石を常温から熱処理を行う温度まで昇温する工程は、酸素分圧が 1×10^3 Pa ~ 1×10^5 Pa で水蒸気分圧が 1 Pa ~ 100 Pa の雰囲気下で行うことが望ましい。このような雰囲気下で昇温することにより、磁石の表面に少なからず自然吸着している水分を早期に脱離させることで、磁石の表面に存在する水分が昇温の際に磁石に対して悪影響を与えることを極力回避することができる。平均昇温速度は、例えば 100 / 時間 ~ 2000 / 時間とすればよい。なお、本発明において「常温」とは、表面改質が行われる R - Fe - B 系焼結磁石が昇温を開始する時点で置かれている環境の温度（例えば室温）を指し、例示的には、日本工業規格の JIS Z 8703 において 5 ~ 35 と規定されている温度を意味する。30

【0013】

本発明において特徴付けられる、熱処理を行った後の磁石を降温する工程は、熱処理温度から少なくとも 100 に至るまで 650 / 時間以上の平均冷却速度で行う。本発明者らの検討によれば、上述した条件での熱処理を行うことで表面改質された RH 含有量が 4.5 mass 以下の磁石の保磁力は、熱処理後の降温工程における冷却速度に大きく依存し（とりわけ 400 ~ 200 の温度域における冷却速度に依存するようである）、冷却速度が遅いと保磁力低下が起こる。この保磁力低下は、本発明者らが全く予測していなかった現象であり、RH 含有量が 4.5 mass % を超える磁石では起こらない。そこで、本発明では、熱処理を行った温度からの磁石の降温を、少なくとも 100 に至るまで 650 / 時間以上の平均冷却速度で行うことで、熱処理後の降温時における保磁力低下を抑制する。平均冷却速度の上限は特段制限されるものではないが、簡易な方法で低コストに降温を行うためには、2000 / 時間とすることが望ましい。磁石の温度が 100 に達した後のさらなる降温の際は、上記の平均冷却速度を維持してもよいし、維持しなくてもよい。なお、熱処理を行った磁石を降温する工程は、磁石の熱処理を行うに際しての昇温工程において採用する雰囲気と同じ雰囲気を採用して行うことが、工程中に磁石4050

の表面が結露することで磁石が腐食して磁気特性が低下するといった現象を防ぐことができる点において望ましい。

【0014】

熱処理を行った後の磁石を上記の平均冷却速度で降温するための具体的手段は特段限定されるものではない。例えば、磁石に対する昇温工程、熱処理工程、降温工程を、内部に雰囲気ガスを流通させることでその雰囲気の制御が可能なSUS, Ti, Mo, Nbなどの材質からなる耐熱性容器に磁石を収容し、磁石を収容した耐熱性容器をバッチ式の熱処理炉の処理室に収容して耐熱性容器の内部の雰囲気を制御しながら行う場合、磁石の降温に用いる雰囲気ガスの流量を増加したり温度を下げたりすることにより、所望する平均冷却速度で磁石を降温することができる。所望する平均冷却速度での磁石の降温は、磁石を収容した耐熱性容器を収容した処理室内を大気開放する方法、耐熱性容器に収容する磁石の個数を減らす方法、磁石を収容した耐熱性容器を熱処理炉から取り出して別途に冷却する方法などによっても行うことができる。また、磁石に対する昇温工程、熱処理工程、降温工程を、磁石が収容された処理室内の環境を順次それぞれの工程を行うための環境に変化させることができるバッチ式の熱処理炉を用いて行う場合、降温工程を、磁石の降温に用いる雰囲気ガスを処理室内に導入することによって行うこととし、その流量を増加したり温度を下げたりすることにより、所望する平均冷却速度で磁石を降温することができる。

10

【0015】

また、磁石に対する昇温工程、熱処理工程、降温工程を、内部がそれぞれの工程を行うための環境に制御された領域に分割され、各領域に磁石を順次移動させることができる連続処理炉（例えば図1に示すようなもの）を用いて行う場合、所望する平均冷却速度での磁石の降温は、降温領域における磁石の降温環境を適切に制御することによって行うことができる。例えば図1に示す連続処理炉においては、ベルトコンベアなどの移動手段によって磁石を図の左から右に移動させながら各処理を施す。矢印は図略の給気手段と排気手段によって形成される各領域における雰囲気ガスの流れである。昇温領域の入口および降温領域の出口は、例えばエアカーテンで区画され、昇温領域と熱処理領域の境界および熱処理領域と降温領域の境界は、例えば矢印の雰囲気ガスの流れにより区画される（これらの区画は機械的にシャッターで行われてもよい）。大量の磁石に対して安定した品質の表面改質を連続的に行うことができるこのような連続処理炉を用いる場合、所望する平均冷却速度での磁石の降温は、降温領域において用いる雰囲気ガスの流量を増加したり温度を下げたりする方法や、移動手段の移動速度を調整する方法によって行うことができる。

20

【0016】

上記の工程によってR-Fe-B系焼結磁石の表面に形成される表面改質層の厚みは0.5 μm ~ 10 μmが望ましい。厚みが薄すぎると十分な耐食性を発揮しない恐れがある一方、厚みが厚すぎると磁石の磁気特性に悪影響を及ぼす恐れがある。

30

【0017】

本発明が適用されるR-Fe-B系焼結磁石としては、例えば、下記の製造方法によって製造されたRH含有量が4.5 mass%以下のものが挙げられる。

25 mass%以上40 mass%以下の希土類元素Rと、0.6 mass%~1.6 mass%のB（硼素）と、残部Feおよび不可避不純物とを包含する合金を用意する。ここで、Rは重希土類元素RHを含んでいてもよい。また、Bの一部はC（炭素）によって置換されていてもよいし、Feの一部は（50 mass%以下）は、他の遷移金属元素（例えば、CoまたはNi）によって置換されていてもよい。この合金は、種々の目的により、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Hf、Ta、W、Pb、およびBiからなる群から選択された少なくとも1種の添加元素Mを0.01~1.0 mass%程度含有していてよい。

40

上記の合金は、原料合金の溶湯を例えばストリップキャスト法によって急冷して好適に作製され得る。以下、ストリップキャスト法による急冷凝固合金の作製を説明する。

まず、上記組成を有する原料合金をアルゴン雰囲気中において高周波溶解によって溶解

50

し、原料合金の溶湯を形成する。次に、この溶湯を 1350 度に保持した後、単口一ル法によって急冷し、例えば厚さ約 0.3 mm のフレーク状合金鋳塊を得る。こうして作製した合金鋳片を、次の水素粉碎処理前に例えば 1~10 mm のフレーク状に粉碎する。なお、ストリップキャスト法による原料合金の製造方法は、例えば、米国特許第 5,383,978 号明細書に開示されている。

[粗粉碎工程]

上記のフレーク状に粗く粉碎された合金鋳片を水素炉の内部へ収容する。次に、水素炉の内部で水素脆化処理（以下、「水素粉碎処理」や単に「水素処理」と称する場合がある）工程を行う。水素粉碎処理後の粗粉碎粉合金粉末を水素炉から取り出す際、粗粉碎粉が大気と接触しないように、不活性雰囲気下で取り出し動作を実行することが好ましい。そうすれば、粗粉碎粉が酸化・発熱することが防止され、磁石の磁気特性の低下が抑制できるからである。

水素粉碎処理によって、希土類合金は 0.1 mm ~ 数 mm 程度の大きさに粉碎され、その平均粒径は 500 μm 以下となる。水素粉碎処理後、脆化した原料合金をより細かく解碎するとともに冷却することが好ましい。比較的高い温度状態のまま原料を取り出す場合は、冷却処理の時間を相対的に長くすればよい。

[微粉碎工程]

次に、粗粉碎粉に対してジェットミル粉碎装置を用いて微粉碎を実行する。本実施形態で使用するジェットミル粉碎装置にはサイクロン分級機が接続されている。ジェットミル粉碎装置は、粗粉碎工程で粗く粉碎された希土類合金（粗粉碎粉）の供給を受け、粉碎機内で粉碎する。粉碎機内で粉碎された粉末はサイクロン分級機を経て回収タンクに集められる。こうして、0.1 ~ 20 μm 程度の微粉末を得ることができる。このような微粉碎に用いる粉碎装置は、ジェットミルに限定されず、アトライタやボールミルであってもよい。粉碎に際して、ステアリン酸亜鉛などの潤滑剤を粉碎助剤として用いてもよい。

[プレス成形]

本実施形態では、上記方法で作製された磁性粉末に対し、例えばロッキングミキサー内で潤滑剤を例えば 0.3 mass % 添加・混合し、潤滑剤で合金粉末粒子の表面を被覆する。次に、上述の方法で作製した磁性粉末を公知のプレス装置を用いて配向磁界中で成形する。印加する磁界の強度は、例えば 1.0 ~ 1.7 テスラ (T) である。また、成形圧力は、成形体のグリーン密度が例えば 4 ~ 4.5 g / cm³ 程度になるように設定される。

[焼結工程]

上記の粉末成形体に対して、例えば、1000 ~ 1200 の範囲内の温度で 10 ~ 240 分間行う。650 ~ 1000 の範囲内の温度で 10 ~ 240 分間保持する工程と、その後、上記の保持温度よりも高い温度（例えば、1000 ~ 1200）で焼結を更に進める工程とを順次行ってもよい。焼結時、特に液相が生成されるとき（温度が 650 ~ 1000 の範囲内にあるとき）、粒界相中の R リッチ相が融け始め、液相が形成される。その後、焼結が進行し、焼結磁石体が形成される。焼結工程の後、時効処理（400 ~ 700）や寸法調整のための研削を行ってもよい。

【 0018 】

本発明の製造方法によって製造される表面改質された R - Fe - B 系焼結磁石は、優れた耐食性が酸化熱処理によって付与されるとともに、熱処理後の降温時における保磁力低下が抑制されているので、例えば、ハイブリッド自動車や電気自動車の駆動モータとして使用されたり、空調機のコンプレッサーなどに組み込まれたりする IPM モータでの使用に適したものである。なお、本発明の製造方法によって製造される表面改質された R - Fe - B 系焼結磁石を用いて IPM モータを製造する場合、ロータの内部に磁石を埋め込む工程を経て行えばよい。

【 実施例 】

【 0019 】

以下、本発明を実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定して解釈

10

20

30

40

50

されるものではない。

【0020】

(実施例1)

Nd : 20.8、Pr : 5.9、Dy : 3.0、B : 0.93、Co : 2.0、Cu : 0.1、Al : 0.15、Ga : 0.07、残部 : Fe (単位はmass%)の組成を有する厚さ0.2mm~0.3mmの合金薄片をストリップキャスト法により作製した。

次に、この合金薄片を容器に充填し、水素処理装置内に収容した。そして、水素処理装置内を圧力500kPaの水素ガスで満たすことにより、室温で合金薄片に水素吸蔵させた後、放出させた。このような水素処理を行うことにより、合金薄片を脆化し、大きさ約0.15mm~0.2mmの粗粉碎粉末を作製した。

上記の水素処理により作製した粗粉碎粉末に対し粉碎助剤として0.04mass%のステアリン酸亜鉛を添加し混合した後、ジェットミル装置による粉碎工程を行うことにより、粉末粒径が約3μmの微粉末を作製した。

こうして作製した微粉末をプレス装置により成形し、粉末成形体を作製した。具体的には、印加磁界中で粉末粒子を磁界配向した状態で圧縮し、プレス成形を行った。その後、成形体をプレス装置から抜き出し、真空炉により1050で4時間の焼結工程を行い、焼結体ブロックを得た。

得られた焼結体ブロックを真空中にて490で2.5時間の時効処理を行った後、その表面に対し研削加工を行って寸法調整し、厚さ6mm×縦7mm×横7mmの焼結磁石を得た。

【0021】

上記の方法で得た焼結磁石を超音波水洗した後、図1に示した構成を有する連続処理炉を用いて、昇温工程、熱処理工程、降温工程を実行し、表面改質を行った。なお、焼結磁石の温度の測定は、熱電対を装着した温度測定用磁石の温度をモニタリングすることにより行った。

(1) 昇温工程

常温(25)を意味する。以下同じ)から熱処理を行う温度(420)までの昇温を、露点-40の大気(酸素分圧20000Pa, 水蒸気分圧19Pa, 酸素分圧/水蒸気分圧=1052)の雰囲気下、500/時間の平均昇温速度で行った。

(2) 热処理工程

露点0の大気(酸素分圧20000Pa, 水蒸気分圧600Pa, 酸素分圧/水蒸気分圧=33.3)の雰囲気下、420で30分間の熱処理を行った。

(3) 降温工程

昇温工程において採用した雰囲気と同じ雰囲気下、420から100までの降温を690/時間の平均冷却速度で行った。なお、平均冷却速度の調整は、降温に用いる雰囲気ガスの流量を調整することにより行った。

【0022】

以上の方法で焼結磁石の表面に形成された改質層の厚みは1.7μmであった。なお、改質層の厚みは、表面改質された焼結磁石を樹脂埋め研磨後、イオンビーム断面加工装置(SM09010:日本電子社製)を用いて試料作製し、電界放出型走査電子顕微鏡(S-4300:日立ハイテクノロジー社製)を用いて断面観察を行うことによって測定した。

【0023】

(実施例2)

熱処理工程を露点-40の大気(酸素分圧20000Pa, 水蒸気分圧19Pa, 酸素分圧/水蒸気分圧=1052)の雰囲気下、420で20分間行ったこと以外は実施例1と同じ方法で焼結磁石の表面改質を行った。その結果、焼結磁石の表面に形成された改質層の厚みは1.6μmであった。

【0024】

(実施例3)

10

20

30

40

50

内部に雰囲気ガスを流通させることでその雰囲気を制御するためのガス導入路とガス排出路を備えたSUS製の耐熱性容器に焼結磁石を収容し、焼結磁石を収容した耐熱性容器をバッチ式の熱処理炉の処理室に収容して耐熱性容器の内部の雰囲気を制御しながら昇温工程と熱処理工程を実行した後、降温工程を、耐熱性容器の内部を降温工程のための雰囲気とした後に耐熱性容器を熱処理炉から取り出して別途に冷却することで1800 / 時間の平均冷却速度で実行したこと以外は実施例1と同じ方法で焼結磁石の表面改質を行った。その結果、焼結磁石の表面に形成された改質層の厚みは1.7 μmであった。

【0025】

(実施例4)

Nd : 19.8、Pr : 5.7、Dy : 4.3、B : 0.93、Co : 2.0、Cu : 0.1、Al : 0.15、Ga : 0.07、残部 : Fe (単位はmass%)の組成を有する厚さ0.2mm ~ 0.3mmの合金薄片を用いて焼結磁石を作製したことと、熱処理工程を400で30分間行ったこと以外は実施例3と同じ方法で焼結磁石の表面改質を行った。その結果、焼結磁石の表面に形成された改質層の厚みは1.5 μmであった。

10

【0026】

(実施例5)

Nd : 19.8、Pr : 5.7、Dy : 4.3、B : 0.93、Co : 2.0、Cu : 0.1、Al : 0.15、Ga : 0.07、残部 : Fe (単位はmass%)の組成を有する厚さ0.2mm ~ 0.3mmの合金薄片を用いて焼結磁石を作製したことと、熱処理工程を露点-40の大気(酸素分圧20000Pa, 水蒸気分圧19Pa, 酸素分圧/水蒸気分圧=1052)の雰囲気下、420で20分間行ったことと、750 / 時間の平均冷却速度で降温工程を行ったこと以外は実施例1と同じ方法で焼結磁石の表面改質を行った。その結果、焼結磁石の表面に形成された改質層の厚みは1.8 μmであった。

20

【0027】

(実施例6)

Nd : 30.5、B : 0.95、Co : 0.9、Cu : 0.1、Al : 0.1、Ga : 0.1、残部 : Fe (単位はmass%)の組成を有する厚さ0.2mm ~ 0.3mmの合金薄片を用いて焼結磁石を作製したことと、熱処理工程を340で120分間行ったこと以外は実施例3と同じ方法で焼結磁石の表面改質を行った。その結果、焼結磁石の表面に形成された改質層の厚みは1.2 μmであった。

30

【0028】

(実施例7)

Nd : 23.0、Pr : 6.6、Dy : 1.2、B : 1.00、Co : 2.0、Cu : 0.1、Al : 0.2、残部 : Fe (単位はmass%)の組成を有する厚さ0.2mm ~ 0.3mmの合金薄片を用いて焼結磁石を作製したことと、熱処理工程を露点-40の大気(酸素分圧20000Pa, 水蒸気分圧19Pa, 酸素分圧/水蒸気分圧=1052)の雰囲気下、300で120分間行ったことと、750 / 時間の平均冷却速度で降温工程を行ったこと以外は実施例1と同じ方法で焼結磁石の表面改質を行った。その結果、焼結磁石の表面に形成された改質層の厚みは0.9 μmであった。

40

【0029】

(比較例1)

420 / 時間の平均冷却速度で降温工程を行ったこと以外は実施例1と同じ方法で焼結磁石の表面改質を行った。その結果、焼結磁石の表面に形成された改質層の厚みは1.6 μmであった。

【0030】

(比較例2)

530 / 時間の平均冷却速度で降温工程を行ったこと以外は実施例2と同じ方法で焼結磁石の表面改質を行った。その結果、焼結磁石の表面に形成された改質層の厚みは1.7 μmであった。

【0031】

50

(比較例3)

530 / 時間の平均冷却速度で降温工程を行ったこと以外は実施例4と同じ方法で焼結磁石の表面改質を行った。その結果、焼結磁石の表面に形成された改質層の厚みは1.6 μmであった。

【0032】

(比較例4)

490 / 時間の平均冷却速度で降温工程を行ったこと以外は実施例6と同じ方法で焼結磁石の表面改質を行った。その結果、焼結磁石の表面に形成された改質層の厚みは1.3 μmであった。

【0033】

(比較例5)

530 / 時間の平均冷却速度で降温工程を行ったこと以外は実施例7と同じ方法で焼結磁石の表面改質を行った。その結果、焼結磁石の表面に形成された改質層の厚みは0.9 μmであった。

【0034】

(参考例1)

Nd : 18.1、Pr : 5.2、Dy : 6.5、B : 0.95、Co : 2.0、Cu : 0.1、Al : 0.15、Ga : 0.07、残部 : Fe (単位はmass%)の組成を有する厚さ0.2mm~0.3mmの合金薄片を用いて焼結磁石を作製したことと、熱処理工程を400で30分間行ったことと、690 / 時間の平均冷却速度で降温工程を行ったこと以外は実施例1と同じ方法で焼結磁石の表面改質を行った。その結果、焼結磁石の表面に形成された改質層の厚みは1.6 μmであった。

【0035】

(参考例2)

Nd : 15.4、Pr : 4.3、Dy : 11.7、B : 0.95、Co : 2.0、Cu : 0.1、Al : 0.15、Ga : 0.07、残部 : Fe (単位はmass%)の組成を有する厚さ0.2mm~0.3mmの合金薄片を用いて焼結磁石を作製したことと、熱処理工程を400で30分間行ったことと、690 / 時間の平均冷却速度で降温工程を行ったこと以外は実施例1と同じ方法で焼結磁石の表面改質を行った。その結果、焼結磁石の表面に形成された改質層の厚みは1.7 μmであった。

【0036】

(参考例3)

420 / 時間の平均冷却速度で降温工程を行ったこと以外は参考例1と同じ方法で焼結磁石の表面改質を行った。その結果、焼結磁石の表面に形成された改質層の厚みは1.7 μmであった。

【0037】

(参考例4)

420 / 時間の平均冷却速度で降温工程を行ったこと以外は参考例2と同じ方法で焼結磁石の表面改質を行った。その結果、焼結磁石の表面に形成された改質層の厚みは1.6 μmであった。

【0038】

(磁気特性評価)

実施例1~7、比較例1~5、参考例1~4のそれぞれにおいて表面改質を行った焼結磁石の固有保磁力を、表面改質を行う前の焼結磁石の固有保磁力と比較し、下記の式で固有保磁力劣化率を算出した。結果を表1に示す。なお、固有保磁力の測定は、磁気測定装置 (TPN-2-10: 東英工業社製) を用いて行った。

$$\text{固有保磁力劣化率} (\%) = ((A - B) / A) \times 100$$

A : 表面改質前の焼結磁石の固有保磁力 (20個の平均値)

B : 表面改質後の焼結磁石の固有保磁力 (20個の平均値)

【0039】

10

20

30

40

50

(耐食性評価)

実施例1～7、比較例1～5、参考例1～4のそれぞれにおいて表面改質を行った焼結磁石に対し、温度：60 ×相対湿度：90%の高温高湿条件下での耐食性試験を24時間行い、試験後の表面発錆の有無を外観観察により調べた。試験に供した各20個の磁石のうち表面発錆が認められた磁石の個数を表1に示す。

【0040】

【表1】

		RH(Dy)含有量 (mass%)	熱処理条件	平均冷却速度 (°C/時間)	固有保磁力劣化率(%)	発錆磁石個数
実施例	1	3.0	露点0°Cの大気中、420°C × 30分	690	-0.1	0/20
	2	3.0	露点-40°Cの大気中、420°C × 20分	690	0.1	0/20
	3	3.0	露点0°Cの大気中、420°C × 30分	1800	-0.1	0/20
	4	4.3	露点0°Cの大気中、400°C × 30分	1800	0.2	0/20
	5	4.3	露点-40°Cの大気中、420°C × 20分	750	-0.1	0/20
	6	0	露点0°Cの大気中、340°C × 120分	1800	-0.3	0/20
	7	1.2	露点-40°Cの大気中、300°C × 120分	750	-0.1	0/20
比較例	1	3.0	露点0°Cの大気中、420°C × 30分	420	6.2	0/20
	2	3.0	露点-40°Cの大気中、420°C × 20分	530	5.6	0/20
	3	4.3	露点0°Cの大気中、400°C × 30分	530	1.1	0/20
	4	0	露点0°Cの大気中、340°C × 120分	490	0.9	0/20
	5	1.2	露点-40°Cの大気中、300°C × 120分	530	1.1	0/20
参考例	1	6.5	露点0°Cの大気中、400°C × 30分	690	0.1	0/20
	2	11.7	露点0°Cの大気中、400°C × 30分	690	0	0/20
	3	6.5	露点0°Cの大気中、400°C × 30分	420	-0.1	0/20
	4	11.7	露点0°Cの大気中、400°C × 30分	420	0	0/20

【0041】

(まとめ)

参考例から明らかなように、RH含有量が多い（具体的には6.5 mass%以上）焼結磁石は、熱処理後の降温の際の平均冷却速度にかかわらず固有保磁力劣化率は極めて低い数値であり、降温時における保磁力低下は認められなかった。これに対し、実施例と比較例から明らかなように、RH含有量が少ない焼結磁石は、熱処理後の降温の際の平均冷却速度が遅いと固有保磁力劣化率が高い数値となり、降温時における保磁力低下が認められたが、平均冷却速度を速めることで固有保磁力劣化率の改善が図られ、降温時における保磁力低下を抑制することができた。なお、降温の際の平均冷却速度が遅いことによる保磁力低下は、RH含有量が少なくとも4.5 mass%の焼結磁石において認められ、平均冷却速度が少なくとも650 / 時間で保磁力低下の抑制効果が認められた（別途の実験による）。焼結磁石の表面改質によって付与された耐食性は、実施例、比較例、参考例の間で差異はなく、いずれにおいても優れたものであった。

【産業上の利用可能性】

【0042】

本発明は、RH含有量が少ないか、またはRHを含まない、耐食性に優れるR-Fe-B系焼結磁石を、工程中に保磁力低下を起こすことなく製造する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。

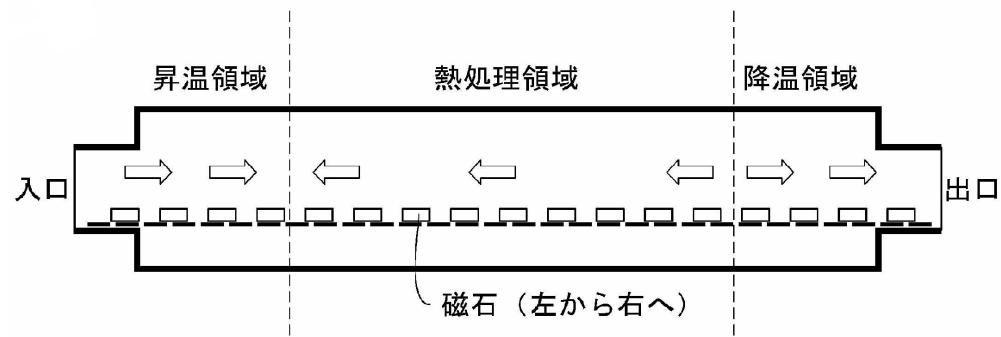
10

20

30

40

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 22 C 38/00 (2006.01) C 22 C 38/00 303 D
B 22 F 3/24 (2006.01) B 22 F 3/24 J

審査官 瀧内 健夫

(56)参考文献 特開2010-251340 (JP, A)
特開2010-251341 (JP, A)
特開2009-054704 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 F 1/00 - 1/117
H 01 F 1/40
H 01 F 41/02
B 22 F 1/00 - 8/00
C 22 C 1/04 - 1/05
C 22 C 33/02