

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4508065号
(P4508065)

(45) 発行日 平成22年7月21日(2010.7.21)

(24) 登録日 平成22年5月14日(2010.5.14)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 F	1/053	(2006.01)	HO 1 F	1/04	H
HO 1 F	1/08	(2006.01)	HO 1 F	1/08	B
B 2 2 F	3/24	(2006.01)	B 2 2 F	3/24	M

請求項の数 7 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2005-289273 (P2005-289273)	(73) 特許権者	000003067
(22) 出願日	平成17年9月30日(2005.9.30)		T D K株式会社
(65) 公開番号	特開2007-103523 (P2007-103523A)		東京都中央区日本橋一丁目13番1号
(43) 公開日	平成19年4月19日(2007.4.19)	(74) 代理人	100088155
審査請求日	平成18年9月5日(2006.9.5)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100092657
			弁理士 寺崎 史朗
		(74) 代理人	100129296
			弁理士 青木 博昭
		(72) 発明者	三輪 将史
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T D K株式会社内
		(72) 発明者	田中 美知
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T D K株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類磁石

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

希土類元素、遷移元素及びホウ素を含む磁石素体を備え、

前記磁石素体は、正方晶系の結晶構造を有する主相と、該主相間に存在しており前記主相よりも前記希土類元素の含有量が多い粒界相と、を含む構造を有しており、

前記磁石素体は、前記希土類元素と酸素とを含有しており非晶質構造を含む非晶質含有層を、少なくとも前記粒界相を覆うように表面に備えており、且つ、

前記磁石素体の表面近傍領域における前記粒界相は、三方晶系の結晶構造を有する前記希土類元素の酸化物を含む、

ことを特徴とする希土類磁石。

【請求項2】

前記粒界相は、前記希土類元素の酸化物を含有しており、前記磁石素体の表面近傍領域における前記粒界相は、内部領域の前記粒界相よりも前記希土類元素の酸化物の含有量が多いことを特徴とする請求項1記載の希土類磁石。

【請求項3】

前記磁石素体の表面近傍領域における前記粒界相は、前記希土類元素の酸化物を主成分として含むことを特徴とする請求項1又は2記載の希土類磁石。

【請求項4】

前記磁石素体における最も表面側の前記主相は、当該表面側に前記希土類元素、前記遷移元素及びホウ素のうちの少なくとも一種の元素及び酸素を含む領域を有していることを

特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の希土類磁石。

【請求項 5】

前記磁石素体の表面上に、該磁石素体とは異なる材料からなる保護層を更に備えることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の希土類磁石。

【請求項 6】

前記磁石素体の表面近傍領域における前記粒界相は、前記磁石素体の表面から $15 \mu\text{m}$ 以下の深さ領域であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の希土類磁石

。

【請求項 7】

前記磁石素体における最も表面側に存在する主相は、前記表面側に主相酸化領域を有しており、且つ、前記非晶質含有層は、前記磁石素体における外表面側であって前記主相が形成されていない部分を覆っている、ことを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の希土類磁石。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、希土類磁石に関する。

【背景技術】

【0002】

高性能の永久磁石として、希土類磁石が知られている。希土類磁石は、従来の空調機、冷蔵庫等の家庭用電化製品のみならず、産業機械、ロボット、燃料電池車、ハイブリッドカー等の駆動用モーターへの応用が検討され、これらの小型化、省エネルギー化を実現し得るものとして期待されている。このような希土類磁石のなかでも、R - T - B (R は希土類元素、T は遷移元素) 系の磁石は、他のものに比して高いエネルギー積を示す高性能磁石であることから注目を集めている。

20

【0003】

しかし、このような希土類磁石は、磁石の主成分として極めて酸化されやすい希土類元素を含有していることから耐食性が低く、従来、長期使用による経時的な磁気特性の低下を避けるのが困難であった。

30

【0004】

そこで、希土類磁石の耐食性を向上することを目的として、R - T (Fe) - B 系組成を有する磁石素体の表面上に、当該素体を保護するための樹脂層 (特許文献 1) や、耐酸化めっき層 (特許文献 2) を設けたものが知られている。

【特許文献 1】特開昭 60 - 63901 号公報

【特許文献 2】特開昭 60 - 54406 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、近年、希土類磁石の用途としては、ハイブリッド自動車の駆動用モーターや発電機といった自動車用の装置への適用が増加してきている。これらの用途においては、希土類磁石は、高温に晒されるばかりでなく腐食性を有するオイル等と接触する場合もあるため、他の用途に比して腐食され易い傾向にあった。

40

【0006】

なかでも、ハイブリッド自動車の駆動用モーターにおいては、希土類磁石は、極めて腐食性の強いオートマチックトランスミッションフルード (ATF) と高温条件下で接触することから、特に腐食し易い状況にある。このような厳しい条件下では、上記従来の樹脂層や耐酸化めっき層を備える希土類磁石であっても、腐食を十分に防止するのは困難であった。

50

【0007】

そこで、本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、高温のATFに接触する場合であっても十分な耐食性を発揮し得る希土類磁石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】

【0008】

上記目的を達成するため、本発明の希土類磁石は、希土類元素、遷移元素及びホウ素を含む磁石素体を備え、磁石素体は、正方晶系の結晶構造を有する主相と、この主相間に存在しており主相よりも希土類元素の含有量が多い粒界相とを含む構造を有しており、磁石素体は、希土類元素と酸素とを含有しており非晶質構造を含む非晶質含有層を、少なくとも粒界相を覆うように表面に備えており、且つ、磁石素体の表面近傍領域における粒界相は、三方晶系の結晶構造を有する希土類元素の酸化物を含む、ことを特徴とする。

10

【0009】

本発明者らは、高温条件でのATFの接触によって希土類磁石の腐食が生じる原因について詳細な研究を行ったところ、ATFには、通常、有機硫黄化合物系の添加物が含まれており、この添加物は、高温条件で分解されて分解生成物を生じることが確認された。そして、このような分解生成物は、高温条件下で磁石の粒界相を腐食させる特性を有していることが判明した。これらのことより、ATFの添加物に由来する分解生成物による粒界相の腐食が、希土類磁石全体の腐食を引き起こす一因となっているものと考えられる。

【0010】

20

これに対し、本発明の希土類磁石においては、粒界相における磁石素体の表面側が非晶質含有層に覆われている。この非晶質含有層は、非晶質構造を含むため緻密な構造を有している。このため、上記構成を有する希土類磁石に高温条件でATF添加物に由来する分解生成物が接触したとしても、上記非晶質含有層によって粒界相内部への分解生成物の拡散が十分に抑制される。その結果、本発明の希土類磁石は、高温条件でATFに接触する場合であっても優れた耐食性を発揮し得るものとなる。ただし、作用はこれに限定されない。

【0011】

上記本発明の希土類磁石において、粒界相は、希土類元素の酸化物を含有しており、磁石素体の表面近傍領域における粒界相は、内部領域の粒界相よりも希土類元素の酸化物の含有量が多くなっていると好ましい。この希土類元素の酸化物は、ATF添加物に由来する分解生成物に対しても比較的安定である。このため、表面近傍領域の粒界相により多くの希土類元素の酸化物を多く含むことで、これよりも内部の粒界相が腐食し難くなり、希土類磁石の耐食性が更に向上する。

30

【0012】

特に、磁石素体の表面近傍領域における粒界相は、希土類元素の酸化物を主成分として含むと更に好ましい。こうすれば、粒界相の腐食が更に抑制され、希土類磁石の耐食性が一層向上する。ここで、特定の成分を「主成分として含む」とは、所定の体積中にある全成分の質量に対して上記特定の成分が50質量%以上含まれることを意味することとする。

40

【0013】

また、上記本発明の希土類磁石においては、磁石素体の表面近傍領域における粒界相は、三方晶系の結晶構造を有する希土類元素の酸化物を含むとより好ましい。かかる三方晶系の結晶構造は、他の結晶構造に比して緻密な構造を有していることから、粒界相の腐食が更に生じ難くなる。

【0014】

また、磁石素体における最も表面側にある主相は、当該表面側に希土類元素、遷移元素及びホウ素のうち少なくとも一種の元素及び酸素を含む領域を有しているより好ましい。かかる領域は、通常の組成を有する主相に比して腐食され難い傾向にある。このため、最表面側の主相がこのような構成を有していると、主相自体もATF添加物に由来する分

50

解生成物等による腐食を受け難くなる。その結果、希土類磁石の高温下でのA T Fの接触に対する耐食性がさらに向上するようになる。

【0015】

さらに、本発明の希土類磁石は、磁石素体の表面上に、この磁石素体とは異なる材料からなる保護層を更に備えるとより好ましい。表面上に更に保護層を有することによって、希土類磁石は、一層優れた耐食性を有するものとなる。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、高温のA T Fに接触する場合であっても十分な耐食性を発揮し得る希土類磁石を提供することが可能となる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明の好適な実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0018】

図1は、実施形態に係る希土類磁石を模式的に示す斜視図である。また、図2は、図1に示した希土類磁石1の表面付近の断面構成を拡大して示す模式図である。

【0019】

希土類磁石1は、図1に示すような略直方体構造を有する磁石であり、希土類元素、遷移元素及びホウ素を含有するR - T - B系の希土類磁石である。また、図2に示すように、希土類磁石1は、主に主相22及び粒界相24からなる磁石素体から構成され、当該磁石素体(希土類磁石1)は、その表面に少なくとも粒界相24(粒界酸化領域24a)を覆うように非晶質含有層30を備えている。

20

【0020】

ここで、希土類磁石1を構成する希土類元素とは、長周期型周期表第3周期の元素及びランタノイドに属する元素のことをいい、このような希土類元素には、例えば、イットリウム(Y)、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジム(Nd)、サマリウム(Sm)、ユーロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビニウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)等が含まれる。

【0021】

希土類磁石1は、希土類元素として、Nd、Dy、Pr及びTbからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を含有しているものが好ましく、これらの元素にLa、Sm、Ce、Gd、Er、Eu、Tm、Yb及びYからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を更に含有したものがより好ましい。

30

【0022】

また、希土類磁石1に含まれる遷移元素としては、上記希土類元素以外の遷移元素が挙げられ、少なくとも鉄(Fe)を含み、コバルト(Co)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、タングステン(W)からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を更に含むと好ましい。なかでも、遷移元素としては、Fe及びCoを含むことがより好ましい。

40

【0023】

より具体的には、希土類磁石1の構成材料としては、遷移元素として鉄(Fe)を含むR - Fe - B系の組成を有するものが好ましい。

【0024】

希土類磁石1における主相22は、実質的に正方晶系の結晶構造を有している。また、粒界相24は、希土類元素の配合割合が高い希土類リッチ相、及び、ホウ素原子の配合割合が高いホウ素リッチ相を含み、主相22よりも希土類元素の含有割合が高くなっている。なお、これらの希土類リッチ相及びホウ素リッチ相は磁性を有していない非磁性相であり、このような非磁性相は通常、磁石構成材料中に0.5~50体積%含有されている。

50

主相 2 2 の好適な粒径は、通常 1 ~ 1 0 0 μm 程度である。

【 0 0 2 5 】

R - F e - B 系の構成を有する希土類磁石 1 においては、希土類元素の含有量が 8 ~ 4 0 原子% であると好ましい。希土類元素の含有量が 8 原子% 未満である場合、主相の結晶構造が 鉄とほぼ同じ結晶構造となり、保持力 ($i H c$) が小さくなる傾向にある。一方、4 0 原子% を超えると希土類リッチ相が過度に形成されてしまい、残留磁束密度 ($B r$) が小さくなる傾向にある。

【 0 0 2 6 】

また、F e の含有量は 4 2 ~ 9 0 原子% であると好ましい。F e の含有量が 4 2 原子% 未満であると $B r$ が小さくなり、また、9 0 原子% を超えると $i H c$ が小さくなる傾向にある。さらに、B の含有量は 2 ~ 2 8 原子% であると好ましい。B の含有量が 2 原子% 未満であると菱面体構造が形成されやすく、これにより $i H c$ が小さくなる傾向にあり、また 2 8 原子% を超えると、ホウ素リッチ相が過度に形成されて、これにより $B r$ が小さくなる傾向にある。

10

【 0 0 2 7 】

上述した構成材料においては、R - F e - B における F e の一部が、C o で置換されていてもよい。このように F e の一部を C o で置換すると、磁気特性を低下させることなく温度特性を向上させることができる。この場合、C o の置換量は、F e の含有量よりも大きくなならない程度とすることが望ましい。C o 含有量が F e 含有量を超えると、磁石素体 2 による磁気特性が小さくなる傾向にある。

20

【 0 0 2 8 】

また、上記構成材料における B の一部は、C、P、S 又は C u 等の元素により置換されていてもよい。このように B の一部を置換することによって、希土類磁石 1 の製造が容易となるほか、製造コストの低減も図れるようになる。このとき、これらの元素の置換量は、磁気特性に実質的に影響しない量とすることが望ましく、構成原子総量に対して 4 原子% 以下とすることが好ましい。

【 0 0 2 9 】

さらに、 $i H c$ の向上や製造コストの低減等を図る観点から、希土類磁石 1 は、上記構成に加え、アルミニウム (A l)、チタン (T i)、バナジウム (V)、クロム (C r)、マンガン (M n)、ビスマス (B i)、ニオブ (N b)、タンタル (T a)、モリブデン (M o)、タングステン (W)、アンチモン (S b)、ゲルマニウム (G e)、スズ (S n)、ジルコニウム (Z r)、ニッケル (N i)、ケイ素 (S i)、ガリウム (G a)、銅 (C u)、ハフニウム (H f) 等の元素を更に含有していてもよい。

30

【 0 0 3 0 】

これらの添加量も磁気特性に影響を及ぼさない範囲とすることが好ましく、構成原子の総量に対して 1 0 原子% 以下とすることが好ましい。また、その他、不可避免的に混入する成分としては、酸素 (O)、窒素 (N)、炭素 (C)、カルシウム (C a) 等が考えられ、これらは構成原子の総量に対して 3 原子% 程度以下の量で含有されていても構わない。

【 0 0 3 1 】

主相 2 2 のうち、希土類磁石 1 における最も表面側に存在するものは、いずれも表面側に主相酸化領域 2 2 a を有している。この主相酸化領域 2 2 a は、主相 2 2 に含まれる希土類元素、遷移元素及びホウ素のうち少なくとも一種の元素及び酸素を含有している。例えば、主相 2 2 に多く含まれる希土類元素が N d である場合、主相酸化領域 2 2 a は $N d_2 O_3$ を含有する。また、主相 2 2 が遷移元素として F e を多く含む場合は、主相酸化領域 2 2 a は $F e O$ 、 $F e_2 O_3$ 、 $F e_3 O_4$ 等を含有することができる。

40

【 0 0 3 2 】

主相酸化領域 2 2 a は、希土類磁石 1 における最も表面側に存在する主相 2 2 の当該表面側に形成されたものであるが、かかる主相酸化領域 2 2 a は、希土類磁石 1 の表面から 2 0 n m ~ 5 μm の領域に形成されていると好ましく、5 0 n m ~ 3 μm の領域に形成されているとより好ましい。なお、主相酸化領域 2 2 a は、必ずしも希土類磁石の最表面側

50

にある一つの主相 2 2 のみに形成されている必要はなく、希土類磁石 1 の製造条件によっては最表面側のものよりも内側の主相 2 2 に形成されていてもよく、その場合は、最表面側の主相 2 2 が、主相酸化領域 2 2 a のみから構成されていてもよい。

【 0 0 3 3 】

また、粒界相 2 4 は、希土類磁石 1 における表面近傍領域が、粒界酸化領域 2 4 a となっている。この粒界酸化領域 2 4 a は、少なくとも希土類磁石 1 を構成する希土類元素の酸化物を含有しており、この表面近傍領域よりも内部の領域の粒界相 2 4、すなわち粒界酸化領域 2 4 a 以外の粒界相 2 4 に比して当該酸化物の含有量が多くなっている。好適な場合、粒界酸化領域 2 4 a は、希土類元素の酸化物を主成分として含有する。

【 0 0 3 4 】

ここで、希土類元素 (R) の酸化物としては、 R_2O_3 で表されるものが挙げられる。例えば、希土類磁石 1 が希土類元素として Nd を多く含む場合は、粒界酸化領域 2 4 a は Nd_2O_3 を含む。 R_2O_3 のような希土類元素の酸化物を含む粒界酸化領域 2 4 a は、希土類リッチ相を含む粒界相 2 4 に比して大幅に腐食し難い傾向にある。このため、かかる粒界酸化領域 2 4 a を表面近傍に備える希土類磁石 1 は、優れた耐食性を有するものとなる。

【 0 0 3 5 】

特に、粒界酸化領域 2 4 a を構成する R_2O_3 は、三方晶系の結晶構造を有していると好ましい。粒界酸化領域 2 4 a がこのような三方晶系の構造を有していると、例えば、正方晶系等の構造に比して緻密な構造を有することとなるため、ATF の添加物に由来する分解生成物等に対しても腐食され難い等、希土類磁石 1 に対して一層の耐食性を付与することが可能となる。

【 0 0 3 6 】

また、この粒界酸化領域 2 4 a は、上述した希土類元素の酸化物のほかに、希土類磁石 1 を構成する遷移元素やホウ素、或いは、希土類磁石 1 の他の構成元素、また、これらの化合物を更に含んでいてもよい。例えば、希土類磁石 1 が遷移元素として Fe を多く含む場合は、粒界酸化領域 2 4 a は Fe、FeO、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 等を更に含有していてもよい。さらに、粒界酸化領域 2 4 a は、希土類磁石 1 の構成元素の酸化物に限られず、窒化物等を含んでいてもよい。

【 0 0 3 7 】

この粒界酸化領域 2 4 a は、上述の如く、粒界相 2 4 の希土類磁石 1 における表面近傍領域に形成されたものである。ここで、粒界酸化領域 2 4 a が形成される表面近傍領域としては、希土類磁石 1 の表面から好ましくは $15\mu m$ 以下の深さ領域が好ましい。換言すれば、粒界酸化領域 2 4 a は、このような数値範囲の厚さを有する層となっていると好ましい。かかる好適な厚さを有する粒界酸化領域 2 4 a が形成されることによって、特に優れた耐食性が得られるようになる。ただし、この粒界酸化領域 2 4 a の厚さは、厚すぎると磁気特性が劣化する傾向にあることから、その厚さは上記の上限値以下とすることが好適である。

【 0 0 3 8 】

非晶質含有層 3 0 は、希土類磁石 1 を構成する希土類元素及び酸素を含有しており非晶質構造を含む層である。例えば、非晶質含有層 3 0 には、希土類元素が酸化物の形態で含まれる。希土類元素 (R) の酸化物としては、上記と同様に R_2O_3 で表されるものが挙げられ、希土類磁石 1 が希土類元素として Nd を多く含む場合は、 Nd_2O_3 が好ましい。

【 0 0 3 9 】

非晶質含有層 3 0 は、希土類元素及び酸素を非晶質状態で含むほか、結晶質構造を更に含んでいてもよい。つまり、非晶質含有層 3 0 は、非晶質構造と結晶質構造とが混在した形態であってもよい。非晶質含有層 3 0 に含まれる結晶質構造としては、上述した粒界酸化領域 2 4 a を構成する希土類元素の酸化物からなる三方晶系の結晶構造が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

この非晶質含有層30は、希土類磁石1の表面に少なくとも粒界酸化領域24aを覆うように設けられた層であるが、粒界酸化領域24aにおける希土類磁石1の表面に露出した部分に変質して形成された層であるとより好ましい。こうすれば、粒界酸化領域24aは、希土類磁石1における外表面側であって主相22が形成されていない部分の殆どが非晶質含有層30によって覆われた状態となり、しかも、非晶質含有層30と粒界酸化領域24aとの密着性が極めて良好となる。

【0041】

なお、非晶質含有層30中には、希土類元素の酸化物以外にも、希土類元素の水酸化物や炭酸塩等を含んでいてもよく、また、希土類磁石1を構成する遷移元素又はホウ素の酸化物等、希土類磁石1の他の構成元素やその化合物が混入していてもよい。また、非晶質含有層30は、必ずしも粒界酸化領域24aにおける希土類磁石1の外表面側の全てを覆っている必要はなく、粒界酸化領域24aの一部が露出するように設けられていてもよい。

10

【0042】

上述の如く、希土類磁石1の表面付近の領域は、主相22及び粒界相24が、それぞれ主相酸化領域22a及び粒界酸化領域24aを有している。換言すれば、希土類磁石1の表面は、主相酸化領域22a及び粒界酸化領域24aからなる酸化物層を有しているということもできる。このような構成によって、例えば、高温でATFが付着してその添加物に由来する分解生成物が生じたとしても、かかる分解生成物の希土類磁石1内部への拡散が抑制され、その結果、希土類磁石1の腐食が生じ難くなる。

20

【0043】

なお、上述した希土類元素1の表面近傍領域（主相酸化領域22a及び粒界酸化領域24a）の構成元素は、例えば、EPMA（X線マイクロアナライザー法）、XPS（X線光電子分光法）、AES（オージェ電子分光法）又はEDS（エネルギー分散型蛍光X線分光法）等の公知の組成分析法を用いて測定することができる。また、これらの各層の結晶構造は、電子回折像によって確認することができる。

【0044】

次に、上述した構成を有する希土類磁石1の製造方法について説明する。希土類磁石1は、例えば、粉末冶金法により焼結体を得た後、この焼結体に対し、酸化雰囲気下で熱処理を施すことにより、焼結体の表面付近に主相酸化領域22a、粒界酸化領域24a及び非晶質含有層30を形成することによって製造される。

30

【0045】

まず、焼結体は、粉末冶金法によって製造することができる。この方法においては、まず、鑄造法やストリップキャスト法等の公知の合金製造プロセスにより所望の組成を有する合金を作製する。次に、この合金をジョークラッシャー、ブラウンミル、スタンプミル等の粗粉碎機を用いて10～100 μ mの粒径となるように粉碎した後、更にジェットミル、アトライター等の微粉碎機により0.5～5 μ mの粒径となるように粉碎する。こうして得られた粉末を、好ましくは600kA/m以上の磁場強度を有する磁場のなかで、0.5～5t/cm²の圧力で成形する。

【0046】

その後、得られた成形体を、好ましくは不活性ガス雰囲気又は真空中、1000～1200で0.5～10時間焼結させた後に急冷する。そして、この焼結体に、不活性ガス雰囲気又は真空中、500～900で1～5時間の熱処理を施し、必要に応じて焼結体を所望の形状に加工する。

40

【0047】

次いで、得られた焼結体に対し、酸溶液による洗浄（酸洗浄）を施す。これにより、後述の工程において主相酸化領域22a、粒界酸化領域24a及び非晶質含有層30が良好に形成される。また、清浄な表面を有する焼結体を得られ、主相酸化領域22a及び粒界酸化領域24aの主相22や粒界相24に対する密着性を良好にすることができる。

【0048】

50

酸洗浄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、本実施形態での焼結体のように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焼結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場合がある。この粉状未溶解物は、表面処理後の面粗れ、欠陥或いは密着不良を引き起こすおそれがあるため、上述した非酸化性の酸は、酸洗浄処理液には含有させないことが好ましい。したがって、酸洗浄には、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い。

【0049】

このような酸洗浄による焼結体の表面の溶解量は、表面から平均厚みで5 μm 以上、好ましくは10～15 μm とするのが好適である。焼結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、後述する熱処理によって、主相酸化領域22aや粒界酸化領域24aをより精度よく形成することができる。

【0050】

酸洗浄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、焼結体の溶解速度が極めて速く、溶解量の制御が困難となる傾向にある。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って、製品の寸法精度の維持が困難となる場合がある。また、硝酸濃度が低すぎると、溶解量が不足する傾向にある。このため、硝酸濃度は1規定以下とすることが好ましく、0.5～0.05規定とすることがより好ましい。また、処理終了時のFeの溶解量は、1～10g/l程度とすることが好ましい。

【0051】

また、酸洗浄を行った焼結体の表面から少量の未溶解物や残留酸成分を完全に除去するためには、超音波を使用した洗浄を実施すると更に好ましい。この超音波洗浄は、焼結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、上記超音波洗浄の前後、及び、酸洗浄の各過程で必要に応じて同様な水洗を行ってもよい。

【0052】

希土類磁石1の製造においては、次いで、得られた焼結体の表面領域に主相酸化領域22a、粒界酸化領域24a及び非晶質含有層30を形成する。これらは、焼結体の表面に所定の熱処理を施すことによって、焼結体の表面付近の主相22及び粒界相24を変化させることで形成することができる。

【0053】

熱処理は、例えば、酸化性ガスを含有する酸化性雰囲気中で行うことが好ましい。ここで、酸化性雰囲気とは、酸化性ガスを含有する雰囲気であれば特に限定されないが、例えば、大気、酸素雰囲気（好ましくは酸素分圧調整雰囲気）、水蒸気雰囲気（好ましくは水蒸気分圧調整雰囲気）等の酸化が促進される雰囲気が挙げられる。このように、酸化性ガスとしては、酸素、水蒸気等が挙げられる。酸化性雰囲気中には、これらの酸化性ガスに加え、窒素等の不活性ガスを共存させてもよい。

【0054】

なかでも、非晶質含有層30を良好に形成させるためには、酸化性雰囲気は、酸化性ガスとして水蒸気を含む水蒸気雰囲気であると好ましい。例えば、水蒸気雰囲気としては、水蒸気と共に窒素等の不活性ガスが共存している雰囲気が例示できる。このような水蒸気雰囲気においては、水蒸気分圧が10hPa以上であると好ましく、10～2000hPaであるとより好ましい。なお、水蒸気雰囲気には、水蒸気、不活性ガスのほか、更に酸素が含まれていてもよい。水蒸気分圧が10hPa未満であると、非晶質含有層30が良好に形成され難くなる傾向にある。一方、2000hPaを超える水蒸気分圧は、装置構成等が複雑となって希土類磁石1の製造が困難となる傾向にある。

【0055】

また、非晶質含有層30を良好に形成するためには、熱処理の温度、熱処理時間を好適に制御することが更に好ましい。好適な熱処理温度は、350～500であり、350

10

20

30

40

50

～450 であるとより好ましい。また、処理時間は、1分～24時間の範囲から調整されることが好ましく、5分～10時間の範囲から調整されることがより好ましい。

【0056】

以上のような工程により、図1に示す構造を有する希土類磁石1が得られる。このような構成を有する希土類磁石1は、まず、粒界相24における当該希土類磁石1の表面側が、非晶質含有層30によって覆われた構成となっている。かかる非晶質含有層30は緻密な構造を有しているため、腐食され難いものである。

【0057】

したがって、例えば、ATFに含まれる有機硫黄化合物系の添加剤の熱による分解生成物が、希土類磁石1に付着した場合であっても、上記非晶質含有層30によって、従来腐食され易かった希土類磁石の粒界部分への上記分解生成物の拡散が十分に抑制されることとなる。その結果、希土類磁石1は、高温でATF等との接触が生じ得る環境であっても優れた耐食性を発揮し得る。

【0058】

また、上記構成を有する希土類磁石1においては、その表面付近の主相22及び粒界相24が、それぞれ主相酸化領域22a及び粒界酸化領域24aとなっている。これらの領域は、希土類磁石1の構成元素の酸化物等を含むことから、内部に比して腐食が生じ難い。したがって、このような主相酸化領域22a及び粒界酸化領域24aを有する希土類磁石1は、上記非晶質含有層30との組み合わせによって、極めて優れた耐食性を有するものとなる。

【0059】

以上、好適な実施形態に係る希土類磁石及びその製造方法について説明したが、本発明の希土類磁石は、上記の実施形態に限定されず、その趣旨を逸脱しない範囲で適宜変更が可能である。

【0060】

例えば、本発明の希土類磁石は、上述した希土類磁石1のように磁石素体のみから構成されるものに限られず、例えばこの磁石素体の表面上に、磁石素体とは異なる材料からなる保護層を更に備えていてもよい。このような保護層としては、めっきや気相法等により形成した金属層、アルカリ珪酸塩含有液の塗布、ゾルゲル法又は気相法により形成した無機層、塗装や蒸着重合法により形成した樹脂層等が挙げられる。金属層としては、例えば、Ni、Ni-P、Cu、Zn、Cr、Sn、Al又はこれらからなる複数の層を組み合わせたものが例示できる。また、無機層としては、アルカリ珪酸塩、SiO₂、Al₂O₃等の酸化物、Ti₃N₄、AlN等の窒化物等からなるものが挙げられる。

【0061】

さらに、樹脂層は、熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂からなる層が挙げられる。例えば、熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂、メラミン樹脂、エポキシメラミン樹脂、熱硬化性アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリパラキシリレン樹脂、ポリ尿素樹脂、エポキシシリコーン樹脂、アクリルシリコーン樹脂等が挙げられる。また、熱可塑性樹脂としては、アクリル酸、エチレン、スチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル化合物を原料とするビニル樹脂が挙げられる。この樹脂層は、金属粒子、酸化物粒子、炭素粒子等を含有していてもよい。保護層としては、上述したなかでは、耐塩水性や絶縁性の観点から樹脂層が好ましい。

【0062】

また、本発明の希土類磁石は、表面に非晶質含有層30が形成されている限り、上述したような主相酸化領域22aや粒界酸化領域24aは必ずしも有していなくてもよい。すなわち、本発明の希土類磁石は、主相22及び粒界相24からなる磁石構造の表面に、少なくとも粒界相24を覆うように非晶質含有層30が直接形成された構成であってもよい。この場合であっても、粒界相24が非晶質含有層30によって覆われているため、十分な耐食性が得られる。このような構成の希土類磁石は、例えば、上述した製造方法において熱処理の条件を、主相酸化領域22aや粒界酸化領域24aが形成されないように調整

10

20

30

40

50

することで得られる。

【0063】

ただし、上述したような焼結体を酸化性雰囲気中で熱処理することによって非晶質含有層30を形成する場合、通常の条件では、非晶質含有層30とともに主相酸化領域22aや粒界酸化領域24aも形成される。したがって、希土類磁石1は、耐食性の観点だけでなく、製造の容易さの観点からも、主相酸化領域22a、粒界酸化領域24a及び非晶質含有層30の全てを有していると好ましい。

【実施例】

【0064】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[希土類磁石の製造]

【0065】

(実施例1)

粉末冶金法により、組成が10.8Nd - 2.5Dy - 79.6Fe - 1.0Co - 6.1B(数字は原子百分率を表す。)である鋳塊を作製し、これを粗粉碎した。その後、不活性ガスによるジェットミル粉碎を行って、平均粒径約3.5μmの微粉末を得た。得られた微粉末を金型内に充填し、磁場中で成形した。次いで、真空中で焼結後、熱処理を施して焼結体を得た。得られた焼結体を20mm×10mm×2mmの寸法に切り出し加工し、磁石素体を得た。

【0066】

次に、得られた磁石素体を2%HNO₃水溶液中に2分間浸漬し、その後超音波水洗を施す酸洗浄を行った。それから、この酸洗浄(酸処理)を施した磁石素体に対し、酸素濃度7%、水蒸気分圧42hPaの酸化性雰囲気中で、400℃で10分間の熱処理を行い、希土類磁石を得た。

【0067】

このようにして得られた希土類磁石を、集束イオンビーム加工装置を用いて薄片化し、表面近傍の粒界相の構造を透過型電子顕微鏡で観察した。そして、表面から3μm程度の深さ部分の粒界相の電子回折をとったところ、三方晶系のNd₂O₃が含まれていることが確認された。また、この粒界相における希土類磁石の表面から約100nmの領域には、電子回折像から非晶質構造を有する部分が含まれていることが確認された。さらに、EDSによる分析の結果から、主相の表面から1μmの領域には、Nd、FeやOが含まれていることが確認された。

【0068】

(比較例1)

熱処理を行わなかったこと以外は、実施例1と同様にして希土類磁石を得た。得られた希土類磁石を実施例1と同様にして観察したところ、表面近傍の粒界相にはNd₂O₃が含まれておらず、また、その希土類磁石における表面側には非晶質構造を含む層は形成されていないことが確認された。

[耐食性評価]

【0069】

実施例1及び比較例1で得られた希土類磁石をそれぞれ用い、以下に示すようにしてオートマチック・トランスミッション・フルード(ATF)に浸漬する前後の磁束の変化率を測定した。すなわち、まず、各希土類磁石を着磁し、その磁束を測定した。次いで、着磁後の希土類磁石を0.5%の水を添加した市販のハイブリッド自動車用オートマチック・トランスミッション・フルード(ATF)に浸漬し、120℃で2000時間放置する試験を行った(ATF浸漬試験)。

【0070】

それから、ATF浸漬後の希土類磁石を再度着磁し、その磁束を測定した。そして、ATF浸漬前の磁束の値に対してATF浸漬後の磁束の値が減少した割合(%)を算出し、

10

20

30

40

50

得られた値を各希土類磁石の磁束劣化率とした。実施例 1 及び比較例 1 の希土類磁石で得られた値をそれぞれ表 1 に示す。

【表 1】

希土類磁石	磁束劣化率 (%)
実施例 1	0.5
比較例 1	2.7

10

【0071】

以上の結果より、非晶質含有層を備える実施例 1 の希土類磁石は、これを備えない比較例 1 の希土類磁石に比して、高温条件で ATF に接触した場合であっても磁束の劣化が極めて小さく、優れた耐食性を有していることが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0072】

【図 1】実施形態に係る希土類磁石を模式的に示す斜視図である。

【図 2】図 1 に示した希土類磁石 1 の表面付近の断面構成を拡大して示す模式図である。

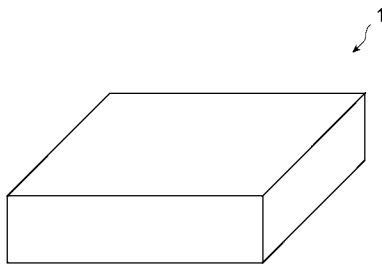
【符号の説明】

【0073】

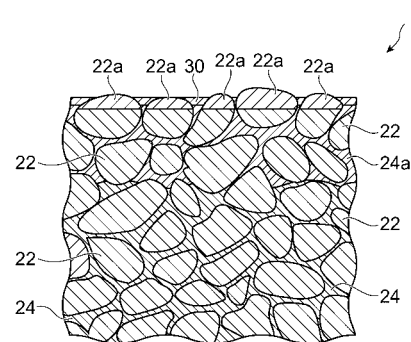
1 ... 希土類磁石、22 ... 主相、22a ... 主相酸化領域、24 ... 粒界相、24a ... 粒界酸化領域、30 ... 非晶質含有層。

20

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 萩原 淳
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
- (72)発明者 坂本 健
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

審査官 右田 勝則

- (56)参考文献 特開2005-210094(JP,A)
特開2004-002911(JP,A)
特開平03-115522(JP,A)
特開2006-156853(JP,A)
特開2002-212602(JP,A)
特開2003-017308(JP,A)
国際公開第2005/096326(WO,A1)
特開平04-328804(JP,A)
特開平06-069011(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01F	1/053
B22F	3/24
H01F	1/08