(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3737830号
(P3737830)
(45)発行日　平成18年1月25日(2006.1.25)　(24)登録日　平成17年11月4日(2005.11.4)

(51)Int.Cl.		F I		
H01F 1/08	(2006.01)	H01F	1/08	B
B22F 3/24	(2006.01)	B22F	3/24	102Z
C22C 33/02	(2006.01)	C22C	33/02	H
C22C 38/00	(2006.01)	C22C	38/00	303D
H01F 7/02	(2006.01)	H01F	7/02	Z

請求項の数 2　(全 7 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平5-166286
(22)出願日　平成5年6月11日(1993.6.11)
(65)公開番号　特開平6-349619
(43)公開日　平成6年12月22日(1994.12.22)
審査請求日　平成12年6月9日(2000.6.9)
審判番号　不服2003-15902(P2003-15902/J1)
審判請求日　平成15年8月18日(2003.8.18)

(73)特許権者　000183417
株式会社ＮＥＯＭＡＸ
大阪府大阪市中央区北浜４丁目７番１９号
(74)代理人　100075535
弁理士　池条　重信
(72)発明者　鈴木　雅子
大阪府三島郡島本町江川２丁目１５－１７
住友特殊金属株式会社　山崎製作所内
(72)発明者　菊井　文秋
大阪府三島郡島本町江川２丁目１５－１７
住友特殊金属株式会社　山崎製作所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】耐食性永久磁石およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
主相が正方晶相からなるFe-B-Ra系永久磁石体表面に直接成膜された膜厚0.1μｍ～3.0μｍのTi被膜を有し、前記Ti被膜上に磁石体側より順次窒素濃度が連続的に増加する膜厚0.05μｍ～2.0μｍの組成TiNxからなる層を有し、該組成TiNxからなる層上に膜厚0.5μｍ～10μｍのTiN被膜層が形成されたことを特徴とする耐食性永久磁石。
【請求項２】
主相が正方晶相からなるFe-B-Ra系永久磁石体表面を洗浄化した後、ターゲットにTiを用いたイオンプレーティング法により、200℃～500℃に保持した前記磁石体面に膜厚0.1μｍ～3.0μｍのTi被膜を形成し、前記方法により処理容器内にArとN_2混合ガスをガス圧一定でN_2量を連続的に増加させながら導入して、前記Ti被膜上に膜内の窒素濃度が連続的に増加する膜厚0.05μｍ～2.0μｍの組成TiNxからなる層を形成し、前記方法により該処理容器内をガス圧一定のN_2ガス雰囲気にして前記組成TiNxからなる層上に膜厚0.5μｍ～10μｍのTiN被膜層を形成することを特徴とする耐食性永久磁石の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【0001】
【産業上の利用分野】
この発明は、高磁気特性を有しかつ密着性がすぐれ、耐食性、耐酸、耐アルカリ性、耐摩耗性にすぐれた耐食性被膜を設けたFe-B-Ra系永久磁石に係り、耐食性、特に80℃、相対湿度90%の雰囲気に長時間放置した場合の初期磁石特性からの劣化が少なく、きわめて

安定した磁石特性を有する耐食性永久磁石およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

先に、NdやPrを中心とする資源的に豊富な軽希土類を用いてB,Feを主成分とし、高価なSmやCoを含有せず、従来の希土類コバルト磁石の最高特性を大幅に超える新しい高性能永久磁石として、Fe-B-Ra系永久磁石が提案されている(特開昭59-46008号公報、特開昭59-89401号公報)。

【0003】

前記磁石合金のキュリー点は、一般に300℃～370℃であるが、Feの一部をCoにて置換することにより、より高いキュリー点を有するFe-B-Ra系永久磁石(特開昭59-64733号、特開昭59-132104号)を得ており、さらに、前記Co含有のFe-B-Ra系希土類永久磁石と同等以上のキュリー点並びにより高い(BH)maxを有し、その温度特性、特にiHcを向上させるため、希土類元素(Ra)としてNdやPr等の軽希土類を中心としたCo含有のFe-B-Ra系希土類永久磁石のRaの一部にDy、Tb等の重希土類のうち少なくとも1種を含有することにより、25MGOe以上の極めて高い(BH)maxを保有したままで、iHcをさらに向上させたCo含有のFe-B-Ra系希土類永久磁石が提案(特開昭60-34005号)されている。

【0004】

しかしながら、上記のすぐれた磁気特性を有するFe-B-Ra系磁気異方性焼結体からなる永久磁石は主成分として、空気中で酸化し易い希土類元素及び鉄を含有するため、磁気回路に組込んだ場合に、磁石表面に生成する酸化物により、磁気回路の出力低下及び磁気回路間のばらつきを惹起し、また、表面酸化物の脱落による周辺機器への汚染の問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、上記のFe-B-Ra系永久磁石の耐食性の改善のため、磁石体表面に無電解めっき法あるいは電解めっき法により耐食性金属めっき層を被覆した永久磁石(特願昭58－162350号)が提案されているが、このめっき法では永久磁石体が焼結体で有孔性のため、この孔内にめっき前処理での酸性溶液またはアルカリ溶液が残留し、経年変化とともに腐食する恐れがあり、また磁石体の耐薬品性が劣るため、めっき時に磁石表面が腐食されて密着性、防蝕性が劣る問題があった。

また、耐食性めっきを設けても、温度60℃、相対湿度90%の条件下の耐食性試験で100時間放置にて、磁石特性は初期磁石特性の10%以上劣化し、非常に不安定であった。

【0006】

そのため、Fe-B-Ra系永久磁石の耐食性の改善向上のため、前記磁石表面にイオンプレーティング法、イオンスパッタリング法等により、TiN、Ti被膜を被着して耐食性の改善向上することが提案(特開昭61-150201号公報)されている。

しかし、TiN被膜はFe-B-Ra系磁石体と結晶構造の他熱膨張係数、延性等が相違するため密着性が悪く、またTi被膜は密着性、耐食性は良好であるが、耐摩耗性が低い等の欠点があり、そのためFe-B-Ra系永久磁石体表面にTiとTiNの積層被膜を被着することが提案(特開昭63-9919号)されている。

ところが、Ti被膜とTiN被膜は結晶構造、熱膨張係数及び延性等が異なるため、その密着性が悪く、剥離等を生じて、耐食性の低下を招来する問題があった。

【0007】

この発明は、Fe-B-Ra系永久磁石下地との密着性にすぐれ、耐摩耗性、耐食性の改善向上を目的に、特に温度80℃、相対湿度90%の雰囲気条件下で長時間放置した場合の初期磁石特性からの劣化を極力少なくし、安定した高磁石特性、耐摩耗性、耐食性を有するFe-B-Ra系永久磁石を安価に提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

この発明は、すぐれた耐食性、特に温度80℃、相対湿度90%の雰囲気条件下で長時間放

置した場合においても、下地との密着性がすぐれ、被着した耐食性金属被膜の耐食性、耐摩耗性により、その磁石特性の安定したFe-B-Ra系永久磁石を目的に永久磁石体表面へのTiN被膜形成法について種々検討した結果、磁石体表面をイオンスパッター法等により清浄化した後、前記磁石体表面にイオンプレーティング法等の薄膜形成法により特定膜厚のTi被膜を形成後、特定条件のArガスとN_2ガスとの混合ガスを導入しながらイオンプレーティング等の薄膜形成法を行って、前記Ti被膜表面上に、特定層厚で外側表面に近づくにつれて窒素濃度が連続的に増加する組成TiNxからなる層を形成後、N_2ガス中にてイオン反応プレーティング等の薄膜形成法を行って、特定膜厚のTiN被膜を形成することにより、Ti被膜とTiN被膜との密着性が著しく改善できることを知見し、この発明を完成した。

【0009】

すなわち、この発明は

主相が正方晶相からなるFe-B-Ra系永久磁石体表面に直接成膜された膜厚0.1μm～3.0μmのTi被膜を有し、前記Ti被膜上に磁石体側より順次窒素濃度が連続的に増加する膜厚0.05μm～2.0μmの組成TiNxからなる層を有し、該組成TiNxからなる層上に膜厚0.5μm～10μmのTiN被膜層が形成されたことを特徴とする耐食性永久磁石である。

また、この発明は

主相が正方晶相からなるFe-B-Ra系永久磁石体表面を洗浄化した後、ターゲットにTiを用いたイオンプレーティング法により、200℃～500℃に保持した前記磁石体面に膜厚0.1μm～3.0μmのTi被膜を形成し、前記方法により処理容器内にArとN_2混合ガスをガス圧一定でN_2量を連続的に増加させながら導入して、前記Ti被膜上に膜内の窒素濃度が連続的に増加する膜厚0.05μm～2.0μmの組成TiNxからなる層を形成し、前記方法により該処理容器内をガス圧一定のN_2ガス雰囲気にして前記組成TiNxからなる層上に膜厚0.5μm～10μmのTiN被膜層を形成することを特徴とする耐食性永久磁石の製造方法である。

【0010】

Fe-B-Ra系永久磁石体表面に設けたTi被膜の上に窒素濃度が連続的に増加する組成TiNxからなる層を介してTiN被膜層を設けたことを特徴とする耐食性永久磁石の製造方法の一例を以下に詳述する。

例えば、アークイオンプレーティング装置を用いて、真空容器を到達真空度1×10^{-3}Pa以下まで真空排気した後、Arガス圧10Pa、-500VでArイオンによる表面スパッターにてFe-B-Ra系磁石体表面を清浄化する。

次にArガス圧0.1Pa、バイアス電圧-80Vにより、ターゲットのTiを蒸発させて、アークイオンプレーティング法にて、磁石体表面に0.1μm～3.0μm膜厚のTi被膜層を形成する。

続いて、Ti被膜層表面上に特定厚に組成TiNxからなる層を形成するため、Tiを蒸発させながら、基板の磁石温度を400℃に保持して、ガス圧1Pa、バイアス電圧-100V、アーク電流100A条件にて、Arガスと窒素混合ガスを導入後、混合ガス中のN_2量を増加させることにより、特定厚のかつTiN被膜層に向かって窒素濃度の増加する組成TiNxからなる層を形成する。

その後、さらに窒素量ガスの圧力1Paでアークイオンプレーティングを行って、前記Ti被膜層上に設けた組成TiNxからなる層上に特定厚のTiN被膜を形成することができる。

【0011】

この発明において、Fe-B-Ra系永久磁石体表面に被着のTi被膜層、組成TiNxからなる層の形成方法としては、イオンプレーティング法や蒸着法など公知の薄膜形成法を適宜選定できるが、被膜の緻密性、均一性、膜形成速度等の理由から、イオンプレーティング法、イオン反応プレーティング法が好ましい。

反応被膜生成時の基板磁石の温度は200℃～500℃に設定するのが好ましく、200℃未満では基板磁石との反応密着が十分でなく、また500℃を超えると常温(-25℃)との温度差が大きくなり、処理後の冷却過程で被膜に亀裂が入り、一部基板より剥離を発生するため、基板磁石の温度を200℃～500℃に設定する。

【0012】

この発明において、磁石体表面のTi被膜厚を0.1μm～3.0μmに限定した理由は、0.1μm

未満では磁石表面との密着性が十分でなく、3.0μmを超えると効果的には問題ないが、下地膜としてはコスト上昇を招来して、実用的でなく好ましくないので、Ti被膜厚は0.1μm～3.0μmとする。

また、前記Ti被膜層上に形成の組成TiNxからなる層厚を0.05μm～2.0μmに限定した理由は、0.05μm未満では組成TiNxからなる層が十分でなく、良好な密着性が得られず、2.0μmを超えると効果上は問題ないが、製造コスト上昇を招来するので実用的でなく、好ましくない。

この発明において、Ti被膜層上の組成TiNxからなる層は、さらに成膜するTiN被膜層に向かって窒素濃度が連続的に増加することが好ましい。

また、TiN被膜厚を0.5μm～10μmに限定した理由は、0.5μm未満ではTiNとしての耐食性、耐摩耗性が十分でなく、10μmを超えると効果的には問題ないが、製造コスト上昇を招来するので好ましくない。

【0013】

この発明の永久磁石に用いる希土類元素Raは、組成の10原子%～30原子%を占めるが、Nd、Pr、Dy、Ho、Tbのうち少なくとも1種、あるいはさらに、La、Ce、Sm、Gd、Er、Eu、Tm、Yb、Lu、Yのうち少なくとも1種を含むものが好ましい。

また、通常Ra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、ジジム等)を入手上の便宜等の理由により用いることができる。なお、このRaは純希土類元素でなくてもよく、工業上入手可能な範囲で製造上不可避な不純物を含有するものでも差支えない。

Raは、上記系永久磁石における必須元素であって、10原子%未満では結晶構造がα-鉄と同一構造の立方晶組織となるため、高磁気特性、特に高保磁力が得られず、30原子%を超えるとRaリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度(Br)が低下してすぐれた特性の永久磁石が得られない。よって、Ra10原子%～30原子%の範囲が望ましい。

【0014】

Bは、上記系永久磁石における必須元素であって、2原子%未満では菱面体構造が主相となり、高い保磁力(iHc)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、残留磁束密度(Br)が低下するため、すぐれた永久磁石が得られない。よって、Bは2原子%～28原子%の範囲が望ましい。

【0015】

Feは、上記系永久磁石において必須元素であり、65原子%未満では残留磁束密度(Br)が低下し、80原子%を超えると高い保磁力が得られないので、Feは65原子%～80原子%の含有が望ましい。

また、Feの一部をCoで置換することは、得られる磁石の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が、Co置換量がFeの20%を超えると、逆に磁気特性が劣化するため、好ましくない。Coの置換量がFeとCoの合計量で5原子%～15原子%の場合は、(Br)は置換しない場合に比較して増加するため、高磁束密度を得るために好ましい。

【0016】

また、Ra、B、Feの他、工業的生産上不可避的不純物の存在を許容でき、例えば、Bの一部を4.0wt%以下のC、2.0wt%以下のP、2.0wt%以下のS、2.0wt%以下のCuのうち少なくとも1種、合計量で2.0wt%以下で置換することにより、永久磁石の製造性改善、低価格化が可能である。

さらに、Al、Ti、V、Cr、Mn、Bi、Nb、Ta、Mo、W、Sb、Ge、Sn、Zr、Ni、Si、Zn、Hf、のうち少なくとも1種は、Fe-B-Ra系永久磁石材料に対してその保磁力、減磁曲線の角型性を改善あるいは製造性の改善、低価格化に効果があるため添加することができる。なお、添加量の上限は、磁石材料の(BH)maxを20MGOe以上とするには、(Br)が少なくとも9kG以上必要となるため、該条件を満す範囲が望ましい。

【0017】

また、この発明の永久磁石は平均結晶粒径が1～80μm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。

この発明による永久磁石は、保磁力iHc≧1kOe、残留磁束密度Br>4kG、を示し、最大エネルギー積(BH)maxは、(BH)max≧10MGOeを示し、最大値は25MGOe以上に達する。

【0018】

【作用】

この発明は、Fe-B-Ra系永久磁石体表面をイオンスパッター法等により清浄化した後、前記磁石体表面にイオンプレーティング法等の薄膜形成法によりTi被膜を形成後、特定条件のArガスとN_2ガスとの混合ガスを導入しながらイオンプレーティング等の薄膜形成法を行って、前記Ti被膜表面に順次窒素濃度が増加する組成TiNxからなる層を形成後、N_2ガス中にてイオン反応プレーティング等の薄膜形成法を行って、TiN被膜を形成したことを特徴とし、組成TiNxからなる層を介在させてTi被膜上にTiN被膜を積層するため、両被膜の密着性が著しく改善され、すぐれた耐食性、特に温度80℃、相対湿度90%の雰囲気条件下で長時間放置した場合においても、下地との密着性がすぐれ、被着した耐食性金属被膜の耐食性、耐摩耗性により、その磁石特性の安定したFe-B-Ra系永久磁石が得られる。

【0019】

【実施例】

実施例1

公知の鋳造インゴットを粉砕し、微粉砕後に成形、焼結、熱処理後に、16Nd-77Fe-7B組成の径12mm×厚み2mm寸法の磁石体試験片を得た。その磁石特性を表1に示す。

真空容器内を1×10^{-3}Pa以下に真空排気し、Arガス圧10Pa、-500Vで20分間、表面スパッターを行って、磁石体表面を清浄化した後、Arガス圧0.1Pa、バイアス電圧-80V、アーク電流100A、基板磁石温度を400℃にて、ターゲットとして金属Tiをアークイオンプレーティング法にて、磁石体表面に0.1μm厚のTi被膜層を形成する。

次に基板磁石400℃、バイアス電圧-100V、アーク電流100Aで、Ar:N_2=9:1の混合ガス1Paを導入し、混合ガス比率をAr:N_2比率を9:1→7:3→5:5→3:7→0:10と連続的に混合ガス組成を変えて、30分でTi被膜表面に膜厚0.3μmの組成TiNxからなる層を形成した。

さらに、N2ガス1Pa、バイアス電圧-100V、アーク電流100Aでアークイオンプレーティングを行って、3時間で前記組成TiNxからなる層上にTiN被膜を3μm形成した。

その後、放冷後、得られたTiN被膜を表面に有する永久磁石を温度80℃、相対湿度90%の条件下で1000時間放置した後の磁石特性及びその劣化状況を測定し、その結果を第2表に示す。

【0020】

比較例1

実施例1と同一組成の磁石体試験片を実施例1と同一条件にて表面清浄化した後、実施例1と同一条件にて1.0μm厚のTi被膜を形成後、Ti被膜上に実施例1と同一条件にてTiN被膜を3μm厚に形成した。

その後、実施例1と同一の温度80℃、相対湿度90%の条件下で1000時間放置後の磁石特性及びその劣化状況を測定し、その結果を第2表に示す。

【0021】

【表1】

	耐食性試験前磁気特性					
	時効処理後			表面処理後		
	Br(kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	Br(kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)
実施例1	11.2	15.2	30.0	11.2	15.2	30.0
比較例1	11.3	15.2	30.1	11.2	15.2	30.0

【0022】
【表2】

	磁気特性						耐食性試験後
	耐食性試験後(1000Hr)			磁気特性劣化率%			
	Br(kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe	Br	iHc	(BH)max	表面状況 (劣化状況)
実施例1	11.2	15.0	29.5	<1	1.3	1.7	変化なし
比較例1	10.6	14.2	28.2	6.2	6.6	6.0	TiN膜一部剥離 部分的に発錆

$$\text{磁気特性劣化率(\%)} = \frac{(\text{耐食性試験後磁石特性}) - (\text{時効処理後磁石特性})}{(\text{時効処理後磁石特性})}$$

【0023】
表2に示すように、同一磁石特性を有するFe-B-Ra系永久磁石体表面にTi被膜とTiN被膜層を設けた比較例磁石は、温度80℃、相対湿度90%の条件下で1000時間放置した耐食試験前後の磁石特性の劣化が大きくかつ発錆しているのに対して、Ti被膜の上に窒素濃度が連続的に増加する組成TiNxからなる層を介してTiN被膜層を設けたこの発明のFe-B-Ra系永久磁石は、錆は発生せず、磁石特性もほとんど変わらないことが明らかである。
【0024】
【発明の効果】
この発明による磁石表面に設けたTi被膜の上に窒素濃度が連続的に増加する組成TiNxからなる層を介してTiN被膜層を設けたFe-B-Ra系永久磁石体は、実施例の如く、苛酷な耐食試験条件、特に、温度80℃、相対湿度90%の条件下で、1000時間放置した後、その磁石特性の劣化はほとんどなく、現在、最も要求されている高性能かつ安価な永久磁石として極めて適している。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H01F 1/053 (2006.01) H01F 1/04 H

合議体
審判長 松本 邦夫
審判官 山本 一正
審判官 河合 章

(56)参考文献 特開昭６３－００９９１９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１２９１０２（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１７５８５９（ＪＰ，Ａ）