世界知的所有権機関

国　際　事　務　局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類5
H01F 1/053, 1/08, C22C 1/04
C22C 19/00, 33/02, 38/00

A1

(11) 国際公開番号　WO 91/06107

(43) 国際公開日　1991年5月2日(02. 05. 1991)

(21) 国際出願番号　PCT/JP90/01315
(22) 国際出願日　1990年10月11日(11. 10. 90)

(30) 優先権データ
特願平1/263946　1989年10月12日(12. 10. 89)　JP
特願平1/335028　1989年12月26日(26. 12. 89)　JP
特願平2/269635　1990年10月9日(09. 10. 90)　JP

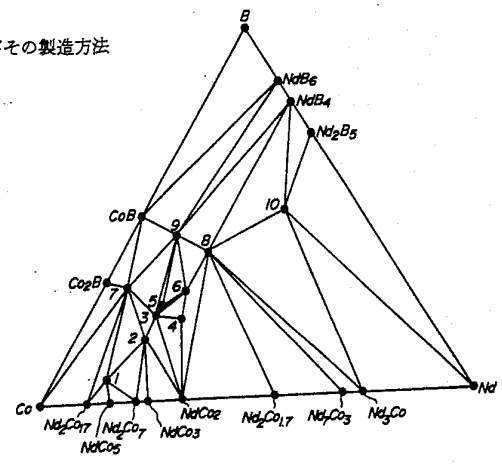
(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)
川崎製鉄株式会社
(KAWASAKI STEEL CORPORATION)〔JP/JP〕
〒651 兵庫県神戸市中央区北本町通一丁目1番28号 Hyogo, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人(米国についてのみ)
尾崎由紀子(OZAKI, Yukiko)〔JP/JP〕
下斗米道夫(SHIMOTOMAI, Michio)〔JP/JP〕
福田　泰隆(FUKUDA, Yasutaka)〔JP/JP〕
藤田　明(FUJITA, Akira)〔JP/JP〕
北野　葉子(KITANO, Yoko)〔JP/JP〕
下村　順一(SHIMOMURA, Junichi)〔JP/JP〕
〒260 千葉県千葉市川崎町1番地　川崎製鉄株式会社　技術研究本部内
Chiba, (JP)
(74) 代理人
弁理士　杉村暁秀, 外(SUGIMURA, Akihide et al.)
〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番4号　霞山ビルディング
Tokyo, (JP)

(81) 指定国
AT(欧州特許), BE(欧州特許), CA, CH(欧州特許),
DE(欧州特許), DK(欧州特許), ES(欧州特許), FR(欧州特許),
GB(欧州特許), GR(欧州特許), IT(欧州特許), KR,
LU(欧州特許), NL(欧州特許), SE(欧州特許), US.

添付公開書類　国際調査報告書

(54) Title: CORROSION-RESISTANT, RARE EARTH-TRANSITION METAL MAGNET AND METHOD OF PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称　耐蝕性希土類－遷移金属系磁石およびその製造方法



1 --- $Nd_2Co_{14}B$
2 --- $NdCo_4B$
3 --- $Nd_3Co_{21}B_4$
4 --- $Nd_4Co_5B_2$
5 --- $Nd_2Co_7B_3$
6 --- ~$Nd_2Co_5B_3$
7 --- $NdCo_2B_6$
8 --- $NdCo_2B_2$
9 --- $NdCo_4B_4$
10 --- ~Nd_2CoB_3

(57) Abstract

A two-phase permanent magnet which has not only excellent magnetic characteristics but also significantly high corrosion resistance. It is manufactured by use of two magnetically useful phases as the starting materials. One is an $RE_2TM_{14}B$ phase having a high residual flux density; the other is a low-melting RE-TM phase and/or RE-TM-B phase which contributes to the improvement of sinterability and has a function of cleaning the main phase grain boundary and a property of causing the resultant material to be an electrochemically noble composition.

(57) 要約

この発明は、磁気的に有用な二相、すなわち残留磁束密度の高い$RE_2TM_{14}B$相と、焼結性を上げ、また主相粒界のクリーニング作用を持ち、さらには電気化学的にも貴な組成になる低融点のRE－TM相および／またはRE－TM－B相とを出発材料として二相磁石を作製することにより、磁気特性は勿論のこと、耐蝕性が格段に優れた永久磁石を得るものである。

情報としての用途のみ
PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア
AU オーストラリア
BB バルバードス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴー
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
DE 西ドイツ
DK デンマーク
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB イギリス
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IT イタリー
JP 日本
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LU ルクセンブルグ
MC モナコ
MG マダガスカル
ML マリ
MR モーリタニア
MW マラウイ
NL オランダ
NO ノルウェー
PL ポーランド
RO ルーマニア
SD スーダン
SE スウェーデン
SN セネガル
SU ソビエト連邦
TD チャード
TG トーゴ
US 米国

明　　細　　書

耐蝕性希土類－遷移金属系磁石およびその製造方法

技　術　分　野

この発明は、磁気特性に優れるだけでなく、耐蝕性および温度特性にも優れた希土類－遷移金属系磁石およびその製造方法に関するものである。

背　景　技　術

現在、製造されている代表的な永久磁石材料としては：アルニコ磁石、フェライト磁石および希土類磁石などが挙げられる。アルニコ磁石は歴史的に古いが、安価なフェライト磁石あるいはさらにより高い磁気特性を持つ希土類磁石の開発により、需要は低下しつつある。一方フェライト磁石は、酸化物を主原料としていることから化学的に安定て、かつ低コストであるため現在でも磁石材料の主流を占めているが、最大エネルギー積が小さいという欠点があった。

その後、希土類イオンの持つ磁気異方性と遷移金属元素の持つ磁気モーメントとを組合わせたSm－Co系磁石が出現し、従来の最大エネルギー積を大幅に更新した。しかしながら、Sm－Co系磁石は資源的に乏しいSmとCoを主成分としているために高価な磁石とならざるを得なかった。

そこで高価なSmやCoを含まない、安価でかつ高磁気特性を有する磁石合金の開発が行われ、その結果佐川らは、焼結法により三元系で安定な合金（特公昭61-34242号公報および特開昭59－132104号公報）を、またJ.J.Croat らは液体急冷法により保磁力の高い合金（特開昭59-64739号公報）を開発した。これらはNd，Fe及びBからなる磁石で、その最大エネルギー積はSm－Co系磁石のそれを超えるものである。

しかしながらNd－Fe－B系磁石は、成分として非常に活性の高いNdなどの軽希土類元素および錆び易いFeを多量に含んでいることから、耐蝕性に劣り、その結果、磁気特性が劣化して工業材料としての信頼性に欠けるという欠点があった。

従って耐蝕性の改善のために、たとえば焼結磁石については表面めっき（特開昭63-77103号公報）、コーティング処理（特開昭60-63901号公報）等を施し、また樹脂結合型磁石では磁粉と樹脂を混練する前に予め表面処理を施すなどの対策が講じられているが、いずれも長期間にわたって有効な防錆処理とはいえず、また処理のためコスト高となり、さらには保護膜による磁束のロスなどの問題もあった。

上記の問題の解決策として、発明者らは先に、Nd－Fe－B系磁石のFeをCoおよびNiで高濃度に置換した希土類－遷移金属－ボロン系磁石合金を提案した（特開平２－4939号公報）。

上記の磁石は、耐蝕性に優れ、しかもキュリー点が上昇したので、材料としての信頼性が大幅に向上した。

この発明は、上記の磁石をさらに発展させた二相組織になる希土類－遷移金属系磁石に関する。

なお二相組織のNd系磁石については、先に、希土類富相と希土類貧相の相とを混合・液相焼結した、磁気特性に優れた二合金法による磁石が提案されている（特開昭63-93841号、同61-164403号各公報）が、上記の方法では、磁気特性は向上するものの耐蝕性という点に関しては依然として問題を残していた。

発　明　の　開　示

この発明は、上記の問題を有利に解決するもので、磁気特性だけでなく耐蝕性にも優れた二相組織の希土類－遷移金属系磁石を、その有利な製造方法と共に提案することを目的とする。

まずこの発明の解明経緯について説明する。

さて発明者らは、上記の磁石につき、高分解能電子顕微鏡等を用いて金属組織学的研究を鋭意進めた結果、該磁石には大きな飽和磁束密度を持つ$Nd_2(Fe,Co,Ni)_{14}B$相と、この相からなる結晶粒を取り囲んで強い保磁力を発現している$Nd_2(Fe,Co,Ni)_{17}$、$Nd(Fe,Co,Ni)_5$、$Nd_2(Fe,Co,Ni)_7$、$Nd(Fe,Co,Ni)_4B$および$Nd(Fe,Co,Ni)_{12}B_6$、さらにはCrB構造になる$Nd_{1-x}TM_x$（ただしTMは主としてNi）などの粒界相が存在することを究明した。

また、腐蝕の発生点となるNd相の量が少なく、しかも上記の粒界相におけるNiやCoの濃度が高いほど、より一層良好な耐蝕性を示すことが併せて突き止められた。

そこで発明者らは、この点につき、さらに考察を重ねた結果、前述の粒界相は、$Nd_2(Fe,Co,Ni)_{17}$ 以外はNd－Fe－B系三元状態図の枠組みでは出現し難く、むしろNd－Co－B系の枠組みでしか出現し得ない相であることに想い到った。

参考のため第1図に、Nd－Fe－B三元状態図（N.F.Chaban, Yu.B.Kuzma, N.S.Bilonizhko, O.O.Kachmar and N.U.Petrov, Akad Nauk, SSSR, SetA, Fiz.-Mat. Tekh, Nauki No.10 (1979) 873）を、また第2図には、Nd－Co－B三元状態図（N.S. Bilonizhko and Yu.B.Kuzma, Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater, 19 (1983) 487）を示す（ただし、原論文では$Nd_2Fe_{14}B$相を～Nd_2Fe_9B相と、また$Nd_2Co_{14}B$相を～Nd_2Co_9B相と取り違えているので、第1，2図では修正してある。）

第1図において、番号1の相が$Nd_2Fe_{14}B$相であり、その周辺の組成では $NdFe_4B_4$相（番号2の相）、Nd相、 Nd_2Fe_{17}相およびFe相が出現することになる。ところが第2図においては、番号1の$Nd_2Co_{14}B$相の周辺組成で作製した磁石には Nd_2Co_{17}相、$NdCo_5$相、Nd_2Co_7相、$NdCo_4B$相（番号2の相）および$NdCo_{12}B_6$相（番号7の相）等が現れ、本来Nd相は平衡状態では出現しな

い筈である。

先にも述べたように、Nd相は錆の発生点となるばかりでなく磁気的にも有用性のない相であり、排除されるべき相である。

そこでこの発明では、磁気的に有用な二相、すなわち残留磁束密度の高い$RE_2TM_{14}B$相と、焼結性を上げ、また主相粒界のクリーニング作用を持ち、さらには電気化学的にも貴な組成になる低融点のRE－TM相やRE－TM－B相とを出発材料として二相磁石を作製することにより、磁気特性および耐蝕性に優れた永久磁石を得ようとするものである。

すなわちこの発明は、

RE：10at％以上、25at％以下、

ここでRE：Y，Scおよびランタノイドのうちから選んだ一種または二種以上

B：2at％以上、20at％以下

を含み、残部は実質的にTM（ただしTMはFe，CoおよびNiのうちから選んだ一種または二種以上）からなる永久磁石合金であって、その組織が、$Nd_2Fe_{14}B$構造を持つ$RE_2TM_{14}B$（ここでTMは上記と同じ）なる組成の相と、該相よりも融点の低い、RE－TM系金属間化合物相（ただしTMは、NiまたはNiとFe，Coのうちから選んだ少なくとも一種との混合物）もしくはRE－TM系共晶組織（ここでTMは上記と同じ）および／またはRE－TM－B系金属間

化合物相（ここでTMは上記と同じ）から構成されていることを特徴とする耐蝕性希土類－遷移金属系永久磁石である。

またこの発明は、$RE_2TM_{14}B$系金属間化合物相（ただしTMはFe，CoおよびNiのうちから選んだ一種または二種以上）を主体とする粉末と、該粉末よりも融点の低いRE－TM系金属間化合物相（ただしTMは、NiまたはNiとFe，Coのうちから選んだ少なくとも一種との混合物）もしくはRE－TM系共晶組織（ここでTMは上記と同じ）および／またはRE－TM－B 系金属間化合物相（ここでTMは上記と同じ）を主体とする粉末との混合粉を、圧縮成形したのち、焼結することからなる耐蝕性希土類－遷移金属系磁石の製造方法である。

この発明において、耐蝕性のより一層の向上のためには、粒界相を主相よりも電気化学的に貴とすることが有効であり、従ってRE－TM系およびRE－TM－B系低融点相におけるTMに占めるNiおよび／またはCoの比率を、$RE_2TM_{14}B$相におけるそれよりも高めることが好ましい。とくにNiの比率を高めることが耐蝕性の向上および低コスト化にとりわけ効果的である。

またこの発明において、$RE_2TM_{14}B$金属間化合物相とRE－TM系RE－TM－B系金属間化合物相との比率は、式量単位で95：5ないし40：60程度とするのが好ましい。というのは両者の比率が上記の範囲を外れると保磁力や飽和磁束密度の著しい劣化を招

く不利が生じるからである。ここに式量(formula unit)とはたとえば$Nd_2Fe_{14}B$を一つの分子（固体ではこれをformula という）とみなした場合に相当する。混合に供する各粉末の粒径は、0.5 ～5 μm 程度がハンドリングの容易さや均質な混合のために望ましい。

ここに$RE_2TM_{14}B$金属間化合物相よりも融点の低いRE－TM系金属間化合物相（共晶組織も含む。以下同じ）およびRE－TM－B系金属間化合物相の代表組成を示すと、次のとおりである。

・RE－TM系

RE_2TM_{17}, $RETM_5$, RE_2TM_7, $RETM_3$, $RETM_2$, RE_1TM_{1-x}, RE_7TM_3, RE_3TM および RE－TM共晶組織

・RE－TM－B系

$RETM_4B$, $RE_3TM_{11}B_4$, $RE_2TM_5B_2$, $RE_2TM_7B_3$, $RE_2TM_5B_3$, $RETM_{12}B_6$, $RETM_2B_2$, $RETM_9B_4$, RE_2TMB_3

なお上記した$RE_2TM_{14}B$やRE－TM系、RE－TM－B系金属間化合物相を主相とする粉末は、次のようにして得ることができる。

すなわち所定の組成になるように各構成元素単体を秤量し、アーク溶解ないしは高周波溶解て、真空中または不活性ガス雰囲気中にて合金インゴットを作る。ついでそのインゴットを同じく真空中または不活性ガス雰囲気下て、600～1000℃の温度で1～30日間保持して単相の金属間化合物とする。なお金属間

化合物相は一般に ある程度（～20%）の固溶範囲をもつものが多いので、出発組成もそれに応じて組成の幅が許容される。

単相とした金属間化合物は、ハンマーミルで粗粉砕したのち、ジェットミルあるいはアトライターを用いて 0.5～5 μm 径の微粉とする。なお、低融点相RE－TM、RE－TM－Bの中で、硬度が低く粉砕が困難なものに関しては、ハンマーミル粉砕の前に、予め室温～350 ℃程度の温度範囲で数時間水素脆化させると、その後の解砕が容易である。

この発明に従い、予め作製しておいた$RE_2TM_{14}B$の組成を持つ金属間化合物を主体とする粉末を、それより融点の低い、予め作製しておいたRE－TM系族間化合物もしくはRE－TM－B系金属間化合物を主相とする粉末の1種以上とを混合してプレスした後に焼結を行うことによって、高磁石特性と高耐蝕性との両者を兼備させることができる。

この理由は、$RE_2TM_{14}B$の金属間化合物相を主体とする粉末より融点の低い粉末は、焼結を促進させるとともに$RE_2TM_{14}B$の結晶粒間に粒界相を形成して保磁力を向上させる作用を持つからと考えられる。

さて$RE_2TM_{14}B$相において、REとしては、その磁気モーメントの大きさやTM原子との磁気的カップリングの観点から、またコスト的にも、NdやPrが望ましいけれども、その他のRE、さらに

はそれらとNd，Prとの組合せでもよいのは言うまでもない。

TMについては、Fe，CoおよびNiのうちから選んだ一種または二種以上であれば良く、とくに磁石の高耐蝕性の観点からはNiの割合を大きくすることが望ましい。またこの$RE_2TM_{14}B$相が磁石の飽和磁束密度を担っているので、TM中のFe，CoおよびNiの存在割合は、Feが10at%以上、73at%未満、Coが7at%以上、50at%以下、Niが5at%以上、30at%以下程度とするのが望ましいが、TMとしてのFeが100%の$RE_2TM_{14}B$相を主相とする場合もこの発明の永久磁石の耐蝕性は従来のRE－TM－B磁石より優れており、従って磁石の用途によっては勿論主相として採用することができる。

次にRE－TM系およびRE－TM－B系低融点相におけるREとしては、コストを重視する場合にはLa，Ce，Pr，Ndなどの軽希土類元素が、また一層耐蝕性を高めたい場合には原子番号でSm以降のLuまでの中重希土類元素やY，Scなどが有利に適合する。

またTMについては、Niおよび／またはCo、とくにNiを含有させることが耐蝕性の向上に効果的なので、この発明では、TMとしてNiは必ず含有させるものとし、そのTM中における含有率は8%以上程度とするのが好適である。

Niの添加効果は次のとおりである。

i) RE－TM系およびRE－TM－B系の融点を下げ、液相焼結時に

おける液相の浸潤を促進し、焼結密度を上げ、残留磁束密度を向上させる。

ii）上記i）と同じ理由で、液相焼結時における液相の粒界クリーニング効果を高め、保磁力の一層の向上に効果がある。

iii）Coより耐蝕性の改善に有効であり、また安価でもある。

さらに低融点相のNiおよび／またはCoの比率を$RE_2TM_{14}B$相のそれよりも高めることによって、耐蝕性を一段と向上させることができるが、この理由は、これらの粉末の相は、もしTMの構成が同じであれば、焼結体においては$RE_2TM_{14}B$相よりは粒界において優先的に腐蝕される傾向があるので、予め電気化学的に貴にしておくことが有利に作用するからである。さらに磁気的には無用のNd相を排除できるので、残留磁束密度が増加し、その結果最大エネルギー積$(BH)_{max}$も向上する。

この点、従来のように最初から磁石全体の平均組成で合金を溶解し、粉砕、プレス、焼結を行って平衡状態に近づけてもNd相はできないはずではあるが、そのためには高温での長時間加熱を必要とし、その間に結晶粒の異常成長が起きて保磁力の著しい低下を招くという欠点があったのである。

なお、主相のREと低融点相のREとは同一の元素である必要はない。また上記した二相を主成分とする磁石において、REとTMの一部を、Mg, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Ag, Au, Cd, Rh,

Pd, Ir, Pt, Zn, Ga, Ge, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Hf, Taおよび Wのうちから選んだ少なくとも一種で、磁石全体の6at%まで置換してもこの発明の効果が失われることはない。

さらに製造方法に関しては、上記したような、$RE_2TM_{14}B$組成の粉末と、融点の低いRE－TM系および／またはRE－TM－B系金属間化合物相を主体とする粉末との混合粉を、圧縮成形したのち、焼結する方法の他、磁石特性は幾分犠牲になるけれども大型磁石の製造法として、上記の混合粉を鉄パイプ中に真空封入したのち、熱間圧延しつつ焼結を行わせる方法も可能である。

図面の簡単な説明

第１図は、Nd－Fe－Ｂ三元状態図、

第２図は、Nd－Co－Ｂ三元状態図である。

発明を実施するための最良の形態

実施例１

ネオジム、遷移金属およびボロンの原子比が２：14：１となるようにアーク溶解して、合金ボタンを作製し、真空炉で 950℃，７日間の均一化処理を施したのち、粗粉砕と微粉砕を施して、数ミクロンの径の微粉末を得た。なおこのとき遷移金属中のFe，Co，Niの比率を種々に変化させて、複数種の合金粉を製造した。

同様にして、ネオジムまたは（ネオジム＋ジスプロシウム）

とニッケルとの比が1：1となる粉末を作製した。その際の均一化処理条件は 680℃、5日間とした。

次に、上記の2グループの中から一種類づつを選んでそれらを表1に示す種々の割合で混合し、15 kOeの磁場を印加しつつプレスしたのち、真空雰囲気下1000℃で2時間焼結し、その後室温まで急冷した。

かくして得られた試料の磁気特性および腐蝕特性について調べた結果を表1に示す。なお腐蝕特性は、試料を温度70℃、湿度95%の環境に48時間さらしたのちにおける試料表面の発錆面積率で評価した。

また表1には比較のため、焼結磁石の全体組成で最初から溶解し、粗粉砕－微粉砕－磁場中プレス－焼結工程からなる従来法によって製造した試料の調査結果も併せて示す。

表　1

No.	粉末混合比率 (式量比率%)	遷移金属比率 (原子数比率%)	磁石組成 (at%) Nd	Dy	Fe	Co	Ni	B	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	発錆面積 (%)	備考
1	$Nd_2TM_{14}B_1$ 50 Nd_1Ni_1 50	Fe : Co : Ni 100 : 0 : 0	15.79	—	73.69	——	5.26	5.26	12.0	7.2	32.5	11	適合例1
2	上記全体組成アーク溶解		〃	—	〃	——	〃	〃	13.3	5.7	35.2	30	比較例1
3	$Nd_2TM_{14}B_1$ 55 Nd_1Ni_1 45	Fe : Co : Ni 75 : 25 : 0	15.12	—	56.34	18.78	4.39	5.37	11.8	5.8	29.8	2	適合例2
4	上記全体組成アーク溶解		〃	—	〃	〃	〃	〃	12.5	4.0	28.0	9	比較例2
5	$Nd_2TM_{14}B_1$ 50 Nd_1Ni_1 50	Fe : Co : Ni 65 : 30 : 5	15.8	—	47.9	22.1	8.9	5.3	11.5	13.2	32.0	0	適合例3
6	上記全体組成アーク溶解		〃	—	〃	〃	〃	〃	12.0	4.0	26.4	6.5	比較例3
7	$Nd_2TM_{14}B_1$ 45 Nd_1Ni_1 55	Fe : Co : Ni 65 : 30 : 5	16.6	—	46.8	21.6	9.9	5.1	11.6	8.0	29.6	0	適合例4
8	上記全体組成アーク溶解		〃	—	〃	〃	〃	〃	12.0	3.7	22.0	2	比較例4
9	$Nd_2TM_{14}B_1$ 50 $(Nd_{0.99}Dy_{0.01})_1Ni_1$ 50	Fe : Co : Ni 100 : 0 : 0	15.74	0.05	73.69	——	5.26	5.26	11.4	9.7	31.5	1	適合例5
10	上記全体組成アーク溶解		〃	〃	〃	——	〃	〃	12.8	8.5	35.0	28	比較例5
11	$Nd_2TM_{14}B_1$ 55 $(Nd_{0.99}Dy_{0.01})_1Ni_1$ 45	Fe : Co : Ni 80 : 20 : 0	15.08	0.04	56.34	18.78	4.39	5.37	11.3	8.1	30.0	3	適合例6
12	上記全体組成アーク溶解		〃	〃	〃	〃	〃	〃	12.6	5.0	31.7	7	比較例6

同表より明らかなように、この発明に従う二相組織の希土類－遷移金属系磁石は、従来のように全体組成で最初から溶解したものに比べ、磁気特性は勿論のこと耐蝕性が格段に向上している。

実施例2

ネオジム、遷移金属およびボロンの原子比が2：14：1となるようにアーク溶解して、合金ボタンを作製し、真空中で950℃、7日間の均一化処理を施したのち、粗粉砕と微粉砕を施して、数ミクロンの径の微粉末を得た。なおこのとき遷移金属中のFe，Co，Niの比率を種々に変化させて、複数種の合金粉を製造した。

同様にして、ネオジムおよび／またはジスプロシウムあるいはプラセオジムと、ニッケルまたは〔ニッケル－コバルト〕との原子比が3：1となる粉末を作製した。その際の均一化処理条件は485 ℃，5日間とした。

かくして得られた試料の磁気特性および腐食特性についての調査結果を表2に示す。

なお表2には参考のため、特開昭63－164403号公報に開示の技術に従って製造した磁石の特性について調べた結果も、併記する。

表　2

No.	粉末混合比率（式量比率%）	遷移金属比率（原子数比率%）	磁石組成 (at%) Nd	Dy	Pr	Fe	Co	Ni	B	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	発錆面積 (%)	備考
13	$Nd_2TM_{14}B_1$ 65 Nd_3Ni_1 35	Fe : Co : Ni 100 : 0 : 0	18.88	——	——	73.09	——	2.81	5.22	12.6	12.0	34.0	5	適合例7
14	上記全体組成アーク溶解		〃	——	——	〃	——	〃	〃	13.1	11.2	36.2	50	比較例7
15	$Nd_2TM_{14}B_1$ 65 Nd_3Ni_1 35	Fe : Co : Ni 70 : 30 : 0	18.88	——	——	51.16	21.92	2.81	5.22	12.0	15.0	35.2	0	適合例8
16	上記全体組成アーク溶解		〃	——	——	〃	〃	〃	〃	12.8	7.9	34.8	10	比較例8
17	$Nd_2TM_{14}B_1$ 65 Nd_3Ni_1 35	Fe : Co : Ni 65 : 30 : 5	18.88	——	——	47.51	21.92	6.47	5.22	11.5	10.5	32.0	0	適合例9
18	上記全体組成アーク溶解		〃	——	——	〃	〃	〃	〃	12.3	6.8	32.2	5	比較例9
19	$Nd_2TM_{14}B_1$ 65 $(Nd_{0.97}Dy_{0.03})_3Ni_1$ 35	Fe : Co : Ni 80 : 20 : 0	18.63	0.25	——	58.48	14.61	2.81	5.22	11.6	15.5	34.0	3	適合例10
20	上記全体組成アーク溶解		〃	〃	——	〃	〃	〃	〃	12.3	8.1	32.6	20	比較例10
21	$Pr_2TM_{14}B_1$ 70 $Pr_{2.5}Ni_1$ 30	Fe : Co : Ni 85 : 15 : 0	——	——	16.60	64.32	11.35	2.32	5.41	11.8	9.5	33.0	2	適合例11
22	上記全体組成アーク溶解		——	——	〃	〃	〃	〃	〃	12.5	6.2	32.3	25	比較例11
23	$Nd_2TM_{14}B_1$ 70 $Nd_3(Ni_{0.8}Co_{0.2})_1$ 30	Fe : Co : Ni 80 : 20 : 0	17.56	——	——	59.85	15.42	1.83	5.34	12.2	10.5	35.1	3	適合例12
24	上記全体組成アーク溶解		〃	——	——	〃	〃	〃	〃	12.8	6.3	34.6	25	比較例12
25	$Nd_2TM_{14}B_1$ 65 $Nd_3(Ni_{0.1}Co_{0.9})_1$ 35	Fe : Co : Ni 70 : 30 : 0	18.88	——	——	51.16	24.46	0.28	5.22	12.1	12.3	36.8	3	適合例13
26	上記全体組成アーク溶解		〃	——	——	〃	〃	〃	〃	13.3	10.1	38.0	20	比較例13
27	$Nd_2TM_{14}B_1$ 55 Dy_3Ni_1 45	Fe : Co : Ni 80 : 20 : 0	9.87	12.11	——	55.25	13.80	4.04	4.93	7.0	28.5	17.2	3	適合例14
28	上記全体組成アーク溶解		〃	〃	——	〃	〃	〃	〃	8.8	15.3	16.5	8	比較例14
29	$Nd_2TM_{14}B_1$ 65 $Nd_3(Co_{0.5}Fe_{0.5})_1$ 35	Fe : Co : Ni 70 : 30 : 0	18.88	——	——	52.57	23.33	——	5.22	12.3	16.0	35.5	14	従来例

同表より、この発明に従う二相組織の希土類－遷移金属系磁石は、磁気特性および耐蝕性に優れていることがわかる。また適合例8および適合例13を比べれば明らかなように、とくに$RE_3(Ni,Co)_1$においてNi比率が高くなるほど耐蝕性は向上している。さらに従来例については、磁石特性は良好ではあるけれども、Niを含有していないので耐蝕性に劣る。

実施例3

実施例1と同様にして、$RE_2TM_{14}B$組成の合金微粉末を作製した。またこれに混合する粉末原料として、$RE_2TM_{14}B$の粉末よりもTM中に占めるNiやCoの比率を高めた合金微粉末を作り、それらを混合したのち、実施例1と同様にして、焼結磁石を製造した。

かくして得られた焼結磁石の特性を、従来法により得られた焼結磁石のそれと比較して表3に示す。

表　3

No.	粉末混合比率 (式量比率%)	遷移金属比率 (原子数比率%)	磁石組成 (at%)						Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	発錆面積 (%)	備考
			Nd	Dy	Fe	Co	Ni	B					
30	$Nd_2TM_{14}B_1$ 60 $NdTM_4B_1$ 40	Fe : Co : Ni 65 : 30 : 5 2.25 :61.5: 36.25	12.69	—	43.65	27.78	7.94	7.94	11.9	7.2	31.7	0	適合例15
31	上記全体組成ｱｰｸ溶解	55 : 35 : 10	〃	—	〃	——	〃	〃	12.7	5.1	31.5	3	比較例15
32	$Nd_2TM_{14}B_1$ 55 $NdTM_4B_1$ 45	70 : 30 : 0 17.2: 30 : 52.8	12.86	—	47.30	23.65	7.89	8.30	11.5	6.5	29.8	0	適合例16
33	上記全体組成ｱｰｸ溶解	60 : 30 : 10	〃	—	〃	〃	〃	〃	12.3	4.8	30.5	3	比較例16
34	$Nd_2TM_{14}B_1$ 45 $NdTM_4B_1$ 55	100 : 0 : 0 3.4 :58.0: 38.6	13.24	—	47.30	23.65	7.89	8.30	11.8	8.0	32.1	0	適合例17
35	上記全体組成ｱｰｸ溶解	60 : 30 : 10	〃	—	〃	〃	〃	〃	12.6	5.2	31.7	3	比較例17

同表より明らかなように、混合粉末として$RE_2TM_{14}B$粉末よりもTM中に占めるNiやCoの比率を高めた合金微粉末を用いた場合は、耐蝕性のより一層の改善が達成されている。

産業上の利用可能性

かくしてこの発明によれば、従来の製造法に比べて、耐蝕性が向上し、かつ磁気特性も改善された希土類－遷移金属系磁石を製造することができ、とくに耐蝕性が改善されたことにより工業材料としての信頼性の著しい向上が実現される。

請　求　の　範　囲

1. RE：10at％以上、25at％以下、

ここでRE：Y，Scおよびランタノイドのうちから選んだ一種または二種以上

B：2at％以上、20at％以下

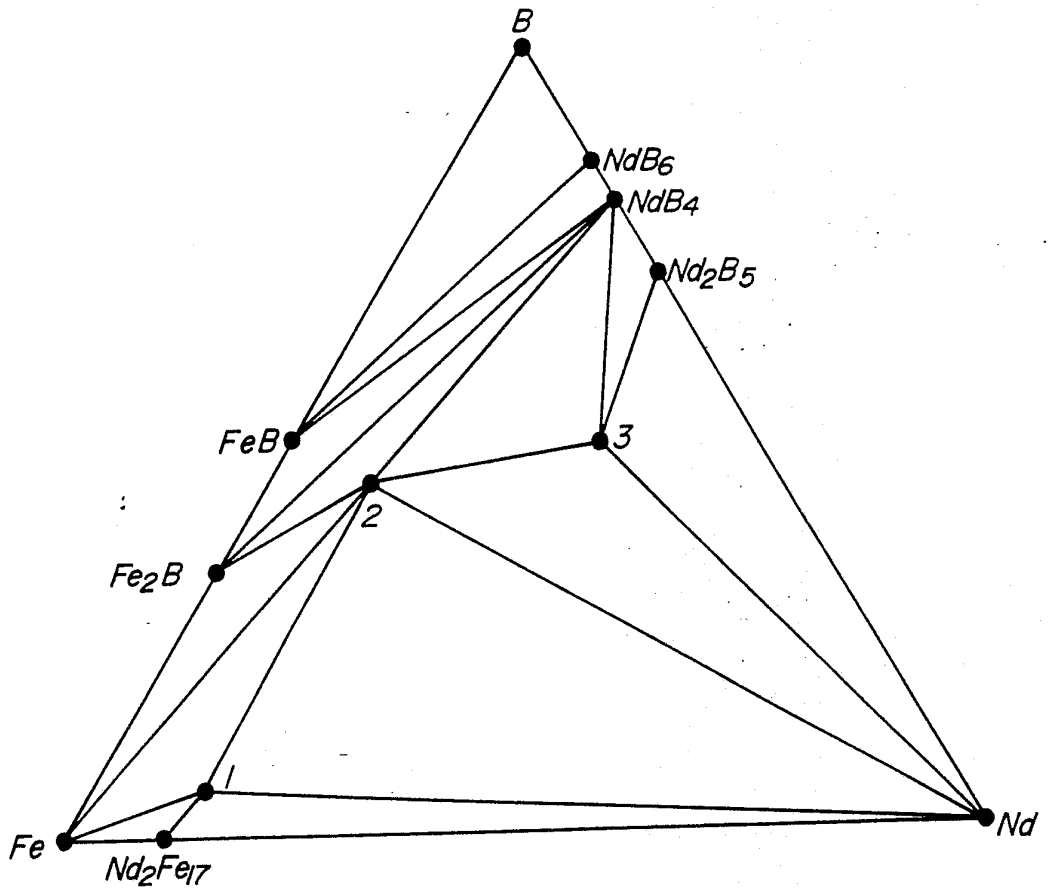
を含み、残部は実質的にTM（ただしTMはFe，Coおよびniのうちから選んだ一種または二種以上）からなる永久磁石合金であって、その組織が、$Nd_2Fe_{14}B$構造を持つ$RE_2TM_{14}B$（ここでTMは上記と同じ）なる組成の相と、該相よりも融点の低い、RE－TM系金属間化合物相（ただしTMは、NiまたはNiとFe．Coのうちから選んだ少なくとも一種との混合物）もしくはRE－TM系共晶組織（ここでTMは上記と同じ）および／またはRE－TM－B系金属間化合物相（ここでTMは上記と同じ）から構成されていることを特徴とする耐蝕性希土類－遷移金属系永久磁石。

2. RE－TM系およびRE－TM－B系低融点相におけるTMに占めるNiおよび／またはCoの比率を、$RE_2TM_{14}B$相におけるそれより高めてなる請求項1記載の耐蝕性希土類－遷移金属系永久磁石。

3. $RE_2TM_{14}B$系金属間化合物相（ただしTMはFe，CoおよびNiの
うちから選んだ一種または二種以上）を主体とする粉末と、
該粉末よりも融点の低いRE－TM系金属間化合物相（ただしTM
は、NiまたはNiとFe，Coのうちから選んだ少なくとも一種と
の混合物）もしくはRE－TM系共晶組織（ここでTMは上記と同
じ）および／またはRE－TM－B 系金属間化合物相（ここでTM
は上記と同じ）を主体とする粉末との混合粉を、圧縮成形し
たのち、焼結することからなる請求項１記載の耐蝕性希土類
－遷移金属系磁石の製造方法。

4. $RE_2TM_{14}B$系金属間化合物相（ただしTMはFe，CoおよびNiの
うちから選んだ一種または二種以上）を主体とする粉末と、
該粉末よりも融点の低いRE－TM系金属間化合物相（ただしTM
は、NiまたはNiとFe，Coのうちから選んだ少なくとも一種と
の混合物）もしくはRE－TM系共晶組織（ここでTMは上記と同
じ）および／またはRE－TM－B 系金属間化合物相（ここでTM
は上記と同じ）を主体とする粉末との混合粉を、圧縮成形し
たのち、焼結することからなる請求項２記載の耐蝕性希土類
－遷移金属系磁石の製造方法。

FIG_1

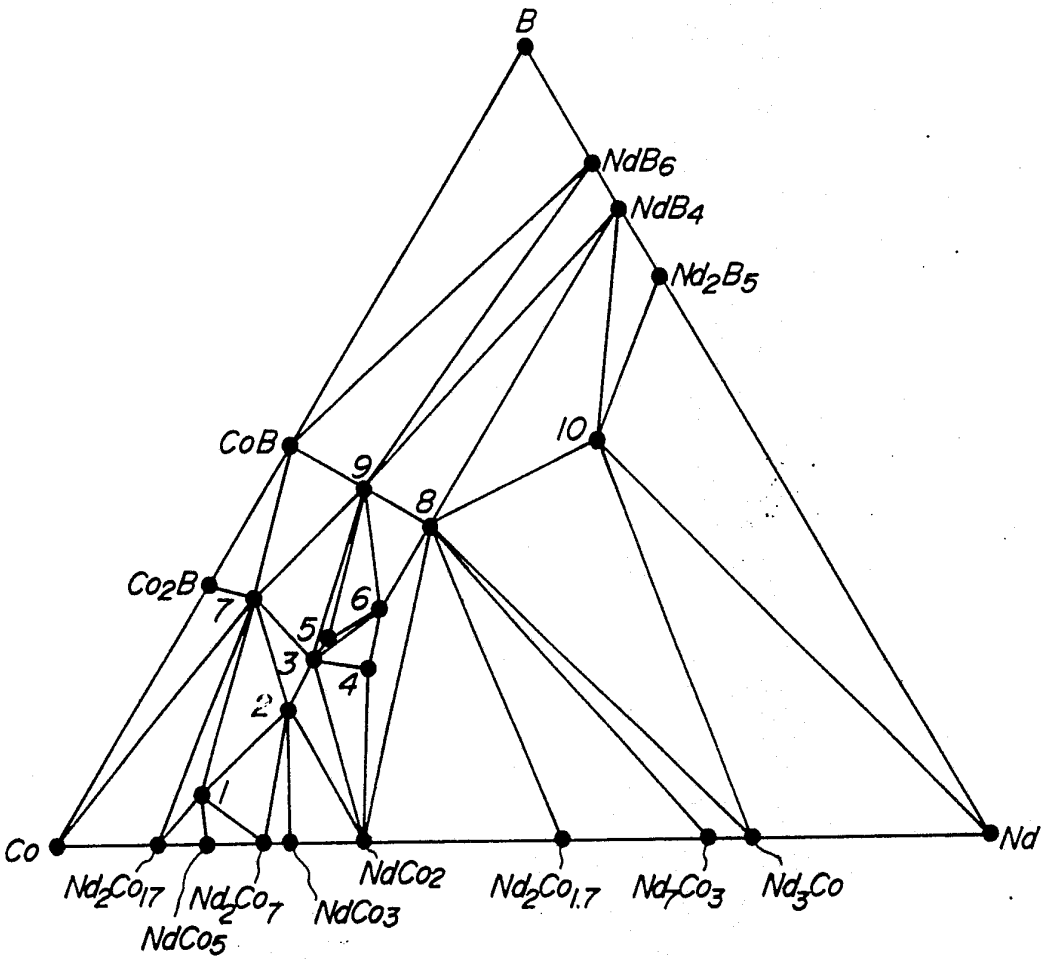


1 --- $Nd_2Fe_{14}B$

2 --- $NdFe_4B_4$

3 --- Nd_2FeB_3

FIG_2



1 --- $Nd_2Co_{14}B$
2 --- $NdCo_4B$
3 --- $Nd_3Co_{11}B_4$
4 --- $Nd_2Co_5B_2$
5 --- $Nd_2Co_7B_3$
6 --- ~$Nd_2Co_5B_3$
7 --- $NdCo_{12}B_6$
8 --- $NdCo_2B_2$
9 --- $NdCo_4B_4$
10 --- ~Nd_2CoB_3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP90/01315

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) [6]

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl[5] H01F1/053, 1/08, C22C1/04, 19/00, 33/02, 38/00

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

Classification System	Classification Symbols
IPC	H01F1/053-1/08, C22C33/02, 38/00, 19/00

Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched [8]

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1990
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1990

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT [9]

Category *	Citation of Document, [11] with indication, where appropriate, of the relevant passages [12]	Relevant to Claim No. [13]
X	JP, A, 63-254703 (Tohoku Kinzoku Kogyo Co., Ltd.), 21 October 1988 (21. 10. 88) & EP, A1, 261579	1 - 4
Y	JP, A, 63-93841 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 25 April 1988 (25. 04. 88), (Family: none)	1 - 4
Y	JP, A, 63-164403 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 7 July 1988 (07. 07. 88), (Family: none)	1 - 4
Y	JP, A, 63-313807 (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 21 December 1988 (21. 12. 88), (Family: none)	1 - 2

* Special categories of cited documents: [10]

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
November 14, 1990 (14. 12. 90)	December 3, 1990 (03. 12. 90)
International Searching Authority	**Signature of Authorized Officer**
Japanese Patent Office	

国際調査報告

国際出願番号PCT/JP90/01315

I. 発明の属する分野の分類

国際特許分類（IPC）

Int. Cl⁵ H01F1/053, 1/08, C22C1/04, 19/00, 33/02, 38/00

II. 国際調査を行った分野

調査を行った最小限資料

分類体系	分類記号
IPC	H01F1/053-1/08, C22C33/02, 38/00, 19/00

最小限資料以外の資料で調査を行ったもの

日本国実用新案公報　1926-1990年
日本国公開実用新案公報　1971-1990年

III. 関連する技術に関する文献

引用文献のカテゴリー※	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	JP, A, 63-254703（東北金属工業株式会社）, 21. 10月. 1988（21. 10. 88）&EP, A1, 261579	1-4
Y	JP, A, 63-93841（信越化学工業株式会社）, 25. 4月. 1988（25. 04. 88）（ファミリーなし）	1-4
Y	JP, A, 63-164403（信越化学工業株式会社）, 7. 7月. 1988（07. 07. 88）（ファミリーなし）	1-4
Y	JP, A, 63-313807（住友特殊金属株式会社）, 21. 12月. 1988（21. 12. 88）（ファミリーなし）	1-2

※引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリーの文献

IV. 認証

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
14. 11. 90	03.12.90
国際調査機関	権限のある職員
日本国特許庁（ISA/JP）	5E7303 特許庁審査官 小林秀美 ㊞

様式PCT/ISA/210（第2ページ）（1981年10月）