

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 5 月 8 日(08.05.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/069181 A1

- (51) 国際特許分類:
H01F 41/02 (2006.01) *C22C 38/00* (2006.01)
B22F 3/14 (2006.01) *H01F 1/057* (2006.01)
B22F 3/24 (2006.01) *H01F 1/08* (2006.01)
C22C 33/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/077310
- (22) 国際出願日: 2013 年 10 月 8 日(08.10.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-242528 2012 年 11 月 2 日(02.11.2012) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (71) 出願人(米国についてのみ): 一期崎 大輔 (ICHIGOZAKI Daisuke) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

Aichi (JP). 宮本 典孝 (MIYAMOTO Noritaka) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 庄司 哲也 (SHOJI Tetsuya) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 佐久間 紀次 (SAKUMA Noritsugu) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 池田 悠哉 (IKEDA Yuya) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).

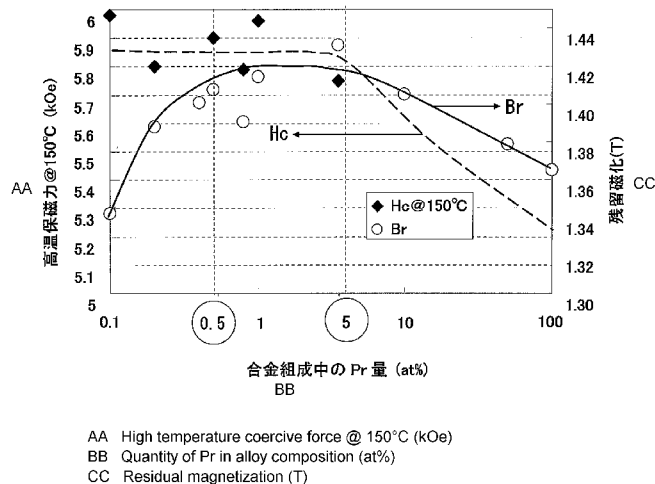
(74) 代理人: 平木 祐輔, 外 (HIRAKI Yusuke et al.); 〒1056232 東京都港区愛宕 2 丁目 5 番 1 号 愛宕グリーンヒルズ MORI タワー 3 2 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,

[続葉有]

(54) Title: RARE EARTH MAGNET AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 希土類磁石とその製造方法



(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing a rare earth magnet by means of hot plastic working and to a rare earth magnet produced using this method, and the purpose of the present invention is to provide a rare earth magnet, and a method for producing the same, in which excellent workability during hot plastic working is achieved by controlling the content of Pr, which is an alloy component, so as to be within an optimal range and for which coercive force and magnetization performance are excellent in high temperature environments. The production method comprises the following: a first step, in which a molded body (S) is produced by pressure-molding a magnetic powder (B) which is a rare earth magnet material and consists of a RE-Fe-B-based main phase (MP) (RE: Nd and Pr) and an RE-X alloy (X: a metallic element) grain boundary phase (BP) in the periphery of the main phase (MP), and in which the average particle diameter of the main phase (MP) is within the range of 10-200 nm; and a second step in which a rare earth magnet (C) that is a nanocrystalline magnet is produced by carrying out hot plastic working that imparts the molded body (S) with anisotropic properties. The contents of Nd, B, Co and Pr in the magnetic powder (B) are 25-35% of Nd, 0.5-1.5% of B, 2-7% of Co and 0.2-5% of Pr in terms of at%, and the magnetic powder contains Fe.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/069181 A1



PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

熱間塑性加工を経て希土類磁石を製造する製造方法とこの方法によって製造される希土類磁石に関し、合金組成である Pr の含有量が最適な範囲に制御されることで熱間塑性加工の際の加工性に優れ、高温雰囲気下における保磁力性能と磁化性能に優れた希土類磁石とその製造方法を提供する。希土類磁石材料となる磁粉 B であって、RE-Fe-B 系の主相 MP (RE: Nd および Pr) と、主相 MP の周りにある RE-X 合金 (X: 金属元素) の粒界相 B P からなり、主相 MP の平均粒径が 10nm ~ 200nm の範囲にある磁粉 B を加圧成形して成形体 S を製造する第 1 のステップ、成形体 S に異方性を与える熱間塑性加工を施してナノ結晶磁石である希土類磁石 C を製造する第 2 のステップからなり、磁粉 B に含まれる Nd、B、Co、Pr 含有量が at% 表示で Nd: 25 ~ 35、B: 0.5 ~ 1.5、Co: 2 ~ 7 と、さらに Pr が 0.2 ~ 5at% と Fe からなる。

明 細 書

発明の名称：希土類磁石とその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、熱間塑性加工によって配向磁石となっている希土類磁石の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] ランタノイド等の希土類元素を用いた希土類磁石は永久磁石とも称され、その用途は、ハードディスクやMRIを構成するモータのほか、ハイブリッド車や電気自動車等の駆動用モータなどに用いられている。

[0003] この希土類磁石の磁石性能の指標として残留磁化（残留磁束密度）と保磁力を挙げることができるが、モータの小型化や高電流密度化による発熱量の増大に対し、使用される希土類磁石にも耐熱性に対する要求は一層高まっており、高温使用下で磁石の保磁力を如何に保持できるかが当該技術分野での重要な研究課題の一つとなっている。車両駆動用モータに多用される希土類磁石の一つであるNd-Fe-B系磁石を取り挙げると、結晶粒の微細化を図ることやNd量の多い組成合金を用いること、保磁力性能の高いDy、Tbといった重希土類元素を添加することなどによってその保磁力を増大させる試みがおこなわれている。

[0004] 希土類磁石の製造方法の一例を概説すると、たとえばNd-Fe-B系の金属溶湯を急冷凝固して得られた微粉末を加圧成形しながら成形体とし、この成形体に磁氣的異方性を付与するべく熱間塑性加工を施して希土類磁石（配向磁石）を製造する方法が一般に適用されている。

[0005] 上記熱間塑性加工は、たとえば上下のパンチ（ポンチとも言う）間に成形体を配し、加熱しながら上下のパンチで短時間押圧し、塑性加工をおこなうものである。

[0006] 上記する希土類磁石の製造方法において、その保磁力や磁化を向上させることを目的として多様な添加元素を加える研究が日々おこなわれており、そ

の中でもPr添加が熱間塑性加工性を向上させるとして注目されている。

[0007] しかしながら、Pr添加量が増加するにつれて高温雰囲気下における希土類磁石の保磁力性能が低下することもまた知られている。このように高温雰囲気下における保磁力が低下する理由は、Prが主相のNdと置換され、Pr-Fe-B組成となるためである。また、これと同時に、飽和磁化に関してもNd-Fe-Bが1.61(T)であるのに対してPr-Fe-Bは1.56(T)と低下することが知られている。

[0008] たとえばハイブリッド車の駆動用モータは、小型化された搭載スペースで高出力かつ高回転で使用されるためにおよそ150℃程度の高温状態となることから、モータに内蔵された希土類磁石はこのような高温雰囲気下において高い保磁力を有することが必要となる。また、ハイブリッド車の駆動用モータが小型化され、かつ高出力を発揮するためには高い残留磁化が必要であることから、Nd-Fe-B系の希土類磁石においてその磁氣的配向度を高くする必要がある。なお、残留磁化＝物性値×配向度の関係があり、配高度が2～3%向上するだけでモータの小型化に大きく寄与することができる。

[0009] 以上のことより、残留磁化や高温雰囲気下における保磁力がともに高い希土類磁石の製造に当たり、希土類磁石の合金組成におけるPrの最適範囲の特定が望まれている。

[0010] なお、熱間塑性加工を経て製造される希土類磁石の主相（結晶）組成として、NdとPrを併用した組成を有する希土類磁石に関する従来技術として、特許文献1～3で開示される希土類磁石を挙げることができる。しかしながら、これらの文献で開示される希土類磁石においても、熱間塑性加工の際の良好な加工性を享受しながら、磁化性能と高温環境下における保磁力性能がともに優れた希土類磁石を与えるためのPrの最適な含有範囲量に関する検証結果を示す記載は一切ない。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開2003-229306号公報

特許文献2：特開平5-182851号公報

特許文献3：特開平 1 1 - 3 2 9 8 1 0 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] 本発明は上記する問題に鑑みてなされたものであり、熱間塑性加工を経て希土類磁石を製造する製造方法とこの方法によって製造される希土類磁石に関し、合金組成であるPrの含有量が最適な範囲に制御されることで熱間塑性加工の際の加工性に優れ、高温雰囲気下における保磁力性能と磁化性能に優れた希土類磁石とそ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

- [0013] 前記目的を達成すべく、本発明による希土類磁石の製造方法は、希土類磁石材料となる磁粉であって、RE-Fe-B系の主相（RE:NdおよびPr）と、該主相の周りにあるRE-X合金（X:金属元素）の粒界相からなり、主相の平均粒径が10nm～200nmの範囲にある磁粉を加圧成形して成形体を製造する第1のステップ、成形体に異方性を与える熱間塑性加工を施してナノ結晶磁石である希土類磁石を製造する第2のステップからなり、前記磁粉に含まれるNd、B、Co、Pr含有量がat%表示でNd:25～35、B:0.5～1.5、Co:2～7と、さらにPrが0.2～5at%とFeからなるものである。
- [0014] 本発明の製造方法は、熱間塑性加工を経てナノ結晶磁石である希土類磁石を製造するに当たり、磁粉の合金組成にPrが含まれていることで熱間塑性加工の際の加工性が優れている一方で希土類磁石の高温雰囲気下における保磁力や残留磁化が低減する傾向にあるという従来の知見に対し、合金組成中のPrの含有量を最適な範囲に制御することで、熱間塑性加工の際の良好な加工性を享受しながら、高い残留磁化と高温雰囲気下における高い保磁力を有する希土類磁石を製造することのできる製造方法である。
- [0015] 本製造方法の特徴は、使用する磁石用の磁粉の合金組成においてPrの含有量を0.2～5at%に調整したことによる。
- [0016] 希土類磁石がその組成中に最適な範囲で微量のPrを具備する場合には、このPrは主相ではなくて粒界相で濃化し、したがって主相の温度特性（残留磁

化)を低下させるといったマイナスの影響は生じない。また、熱間塑性加工の際の加工性は粒界相の融点や組成に大きく左右されるが、微量のPrが粒界相中で濃化することで加工性を良好なものとできる。その一方で、Prの含有量が多くなりすぎるとこれが主相に入り込んで主相中のNdと置換され、残留磁化を低下させることになることから、Prの含有量を最適な範囲に制御することは極めて有効である。

[0017] 本発明者等の検証によれば、合金組成中のPrの含有量が0.2~5at%の範囲にある磁石用の磁粉を使用してこれを加圧成形して成形体を製造し、成形体に熱間塑性加工を施して製造されたナノ結晶磁石である希土類磁石は、製造過程における熱間塑性加工の際の加工性が良好であることに加えて、150℃における保磁力が5.7kOe(453kA/m)以上であり、かつ、残留磁化が1.38T以上という極めて優れた磁気特性を有することが実証されている。

[0018] なお、磁粉は、上記範囲のPrを含有していることを特徴とするものであるが、より具体的には、磁粉に含まれるNd、B、Co、Pr含有量がat%表示でNd:25~35、B:0.5~1.5、Co:2~7と、さらにPrが0.2~5at%と残り(Bal.)がFeからなり、主相の平均粒径が10nm~200nmの範囲にある。

[0019] 第1のステップでは、液体急冷にて微細な結晶粒である急冷薄帯(急冷リボン)を製作し、これを粗粉碎等して希土類磁石用の磁粉を製作し、この磁粉をたとえばダイス内に充填してパンチで加圧しながら焼結してバルク化を図り、等方性の成形体を得る。この成形体の製造に当たり、磁粉として上記組成の磁粉を適用する。

[0020] この成形体において、その粒界相を構成するRE-X合金は、主相成分によっても相違するものの、REがNdの場合には、Ndと、Co、Fe、Ga等のうちの少なくとも一種以上の合金からなり、たとえば、Nd-Co、Nd-Fe、Nd-Ga、Nd-Co-Fe、Nd-Co-Fe-Gaのうちのいずれか一種、もしくはこれらの二種以上が混在したものであって、Ndの一部がPrに置換された状態となっている。

[0021] そして、第2のステップの熱間塑性加工は、熱処理が600~850℃の温度範囲、歪速度が 10^{-3} ~10(/sec)の範囲、加工率50%以上でおこなうことで、製造

されるナノ結晶磁石の主相の平均粒径は50nm～1000nmの範囲に成長され、上記する優れた磁気特性を有するものとなる。

[0022] 第2のステップの熱間塑性加工によってナノ結晶磁石である希土類磁石が製造される。この希土類磁石は配向磁石であるが、この配向磁石の保磁力をより一層高めるべく、第2のステップで製造された希土類磁石（配向磁石）に対して、共晶もしくはREリッチの過共晶組成のRE-Y合金（Y:金属元素であって重希土類元素を含まない）からなる改質合金を接触させ、改質合金の共晶点以上の温度で熱処理してその融液を配向磁石の表面から拡散浸透させることにより、粒界相内にRE-Y合金の融液が吸込まれ、成形体内部が組織変化を起こしながら保磁力が高められた希土類磁石としてもよい。ここで、共晶から希土類リッチの過共晶組成の改質合金として、Nd-Cu合金、Nd-Al合金、Pr-Cu合金、Pr-Al合金、Nd-Pr-Cu合金、Nd-Pr-Al合金のいずれか一種を使用するのが好ましく、中でも、三元系のNd-Pr-Cu合金、Nd-Pr-Al合金が好ましい。たとえばNd-Cu合金を取り上げると、共晶からNdリッチの過共晶組成のNd-Cu合金の組成として、70at%Nd-30at%Cu、80at%Nd-20at%Cu、90at%Nd-10at%Cu、95at%Nd-5at%Cuなどを挙げることができる。Nd-Cu合金の共晶点は520℃程度、Pr-Cu合金の共晶点は480℃程度、Nd-Al合金の共晶点は640℃程度、Pr-Al合金の共晶点は650℃程度であり、いずれもナノ結晶磁石を構成する結晶粒の粗大化を齎す700℃～1000℃を大きく下回っている。

[0023] また、本発明は希土類磁石にも及ぶものであり、この希土類磁石は、RE-Fe-B系の主相（RE:NdおよびPr）と、該主相の周りにあるRE-X合金（X:金属元素）の粒界相からなり、主相の平均粒径が50nm～1000nmの範囲にあり、前記磁粉に含まれるNd、B、Co、Pr含有量がat%表示でNd:25～35、Pr:0.2～5、B:0.5～1.5、Co:2～7、Fe:bal.であり、150℃における保磁力が5.7kOe(453kA/m)以上であり、かつ、残留磁化が1.38T以上となっているものである。

[0024] 本発明による希土類磁石は、磁石を構成する合金組成中にPrを0.2～5at%含有したナノ結晶磁石であり、この微量で適正範囲のPrが特に粒界相で濃化していることで高温雰囲気下での保磁力と残留磁化を高めることができるもの

である。具体的には、150℃における保磁力として5.7kOe(453kA/m)以上であり、残留磁化は1.38T以上となる。

[0025] なお、残留磁化が1.38T以上となる磁氣的配向度 M_r/M_s (M_r :残留磁束密度、 M_s :飽和磁束密度)は88%以上と高い配向度を示している。

[0026] また、主相の平均粒径は50nm～1000nmの範囲のナノ結晶磁石となる。ここで、「主相の平均粒径」とは、平均結晶粒径とも称することができるが、磁粉や希土類磁石のTEM像やSEM像等で一定エリア内にある多数の主相を確認した上で、コンピュータ上で主相の最大長さ（長軸）を測定し、各主相の長軸の平均値を求める方法でおこなわれる。なお、磁粉の主相は一般に比較的断面が円形に近くて多数の角のある形状であり、熱間塑性加工を経た配向磁石の主相は一般に比較的扁平で横長の楕円状で角のある形状を呈している。したがって、磁粉の主相の長軸は多角形の中で最も長い長軸がコンピュータ上で選定され、配向磁石の主相はその長軸がコンピュータ上で容易に特定されて平均粒径の算定に使用される。

発明の効果

[0027] 以上の説明から理解できるように、本発明の希土類磁石とその製造方法によれば、磁石用の磁粉に含まれるNd、B、Co、Pr含有量がat%表示でNd:25～35、B:0.5～1.5、Co:2～7とさらにPrが0.2～5at%とFeからなること、特にPrを0.2～5at%含有していることにより、熱間塑性加工の際の良好な加工性を享受しながら、高い残留磁化と高温雰囲気下における高い保磁力を有する希土類磁石となり、このように熱間塑性加工の際の良好な加工性と磁気特性に優れた希土類磁石を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1] (a)、(b)の順で本発明の希土類磁石の製造方法の第1のステップを説明した模式図である。

[図2]第1のステップで製造された成形体のミクロ構造を説明した図である。

[図3]製造方法の第2のステップを説明した図である。

[図4]製造された希土類磁石（配向磁石）のミクロ構造を説明した図である。

[図5]希土類磁石の合金組成中のPr量と高温保磁力および残留磁化の関係を特定した実験結果を示した図である。

[図6]HAADF-STEM像とSTEM-EDX(エネルギー分散型X線分析)結果を示した図である。

[図7]HAADF-STEM像と主相のSTEM-EDX結果(上)と粒界相のSTEM-EDX結果(下)を示した図である。

発明を実施するための形態

[0029] 以下、図面を参照して本発明の希土類磁石の製造方法の実施の形態を説明する。

[0030] (希土類磁石の製造方法)

図1 a、bはその順で本発明の希土類磁石の製造方法の第1のステップを説明した模式図であり、図2は第1のステップで製造された成形体のミクロ構造を説明した図である。また、図3は本発明の製造方法の第2のステップを説明した模式図である。

[0031] 図1 aで示すように、たとえば50kPa以下に減圧したArガス雰囲気の不図示の炉中で、単ロールによるメルトスピニング法により、合金インゴットを高周波溶解し、希土類磁石を与える組成の溶湯を銅ロールRに噴射して急冷薄帯B(急冷リボン)を製作し、これを粗粉砕する。

[0032] 粗粉砕された急冷薄帯のうち、平均粒径が10nm~200nm程度の寸法の急冷薄帯B(磁粉)を選別し、これを図1 bで示すように超硬ダイスDとこの中空内を摺動する超硬パンチPで画成されたキャビティ内に充填する。そして、超硬パンチPで加圧しながら(X方向)加圧方向に電流を流して通電加熱することにより、ナノ結晶組織のNd-Fe-B系の主相(50nm~200nm程度の結晶粒径)と、主相の周りにあるNd-X合金(X:金属元素)の粒界相からなる四角柱状の成形体Sを製作する(第1のステップ)。

[0033] この第1のステップで使用される磁粉Bに含まれるNd、B、Co、Pr含有量はat%表示で、Nd:25~35、B:0.5~1.5、Co:2~7と、さらにPrが0.2~5at%とFe(Bal.)となっている。

- [0034] また、粒界相を構成するNd-X合金は、Ndと、Co、Fe、Ga等のうちの少なくとも1種以上の合金からなり、たとえば、Nd-Co、Nd-Fe、Nd-Ga、Nd-Co-Fe、Nd-Co-Fe-Gaのうちのいずれか一種、もしくはこれらの二種以上が混在したものであって、Ndの一部はPrにて置換されている。より具体的には、粒界相中に0.2～5at%のPrが含有されている。
- [0035] 第1のステップにて製造された成形体Sは、図2で示すようにナノ結晶粒MP（主相）間を粒界相BPが充満する等方性の結晶組織を呈している。
- [0036] 第1のステップでたとえば円柱状の成形体Sが製造されたら、図3で示すように、塑性加工型を構成する超硬ダイスD'とこの中空内を摺動する超硬パンチP'で画成されたキャビティCa内に收容し、上下のパンチP'，P'で成形体Sの上下面を上下のパンチP'，P'を相互に近接するようにして1秒以下の短時間で摺動させて（図3のX方向に押圧）熱間塑性加工をおこなう。より具体的な熱間塑性加工時の加工条件として、熱処理を600～850℃の温度範囲でおこない、歪速度は 10^{-3} ～10(/sec)の範囲に制御し、成形体Sから希土類磁石Cとなる加工率を50%以上でおこなう。
- [0037] この熱間塑性加工により、配向磁石であってナノ結晶磁石からなる希土類磁石Cが製造される（第2のステップ）。
- [0038] 第2のステップにおける熱間塑性加工により、成形体Sを構成する平均粒径が10nm～200nm程度の主相は、平均粒径が50nm～1000nm程度と5倍程度の粒成長を遂げる。
- [0039] 本製造方法では、成形体Sを構成する粒界相中に0.2～5at%のPrが含有されていることから、熱間塑性加工の際の加工性が良好となり、結晶配向を促進させることができる。この結晶配向は希土類磁石の残留磁化に直結してくるが、磁氣的配向度 M_r/M_s （ M_r :残留磁束密度、 M_s :飽和磁束密度）は88%以上と高い配向度を有するナノ結晶磁石からなる希土類磁石Cが得られる。
- [0040] 磁氣的配向度 M_r/M_s 88%以上を有する希土類磁石Cは、1.38T以上の高い残留磁化を有している。
- [0041] さらに、150℃の高温雰囲気下において5.7kOe(453kA/m)以上という高い保

磁力を有している。

[0042] このように、希土類磁石製造の際に使用される磁石用の磁粉、この磁粉を加圧成形して成形される成形体はその粒界相中に0.2～5at%のPrを有していることで、熱間塑性加工の際の良好な加工性が保証でき、このことによって熱間塑性加工を経て得られた希土類磁石が高い磁氣的配向度と残留磁化を有し、さらに高温雰囲気下における保磁力も高いものとなる。

[0043] [希土類磁石の合金組成中のPr量の最適な範囲を特定するための実験とその結果]

本発明者等は、希土類磁石の合金組成中のPr量の最適な範囲を特定するための実験をおこなった。この実験では、以下の方法で合金組成の異なる複数の磁粉を使用して希土類磁石の試験体を作成し、各試験体の磁気特性を測定した。

[0044] (試験体の製造方法)

Nd-Fe-B系の粉末を溶湯温度1450℃、3000rpmで回転したCuロールにて急冷して作成した後（液体急冷法）、不活性雰囲気中で乳鉢ですり潰すように粉碎して磁石用の磁粉とした。この磁石用の磁粉の合金組成はat%表示で、 $\text{Nd}_{30-x}\text{Co}_4\text{B}_1\text{Pr}_x$ (x:0, 0.1, 0.2, 0.4, 1, 3.5, 10, 14.9, 29.8) $\text{Ga}_{0.5}\text{Fe}_{\text{Bal.}}$ であり、主相の平均粒径は10nm～200nmである。

[0045] 磁粉を超硬製のダイスを用いてφ10×15mmの成形体（バルク体）に成形した。合金組成の異なる各成形体の実験水準を以下の表1に示す。成形体を高周波によって750℃に加熱保持し、歪速度1/secで、試料高さ比で75%圧縮(15mm→3mm)して希土類磁石を製作し、製作された希土類磁石の中心位置を2×2×2mm切り出して磁気特性測定用の試験片とした。

[表1]

No.	磁粉の合金組成(at%)					成形体の加工条件			熱間塑性加工条件		
	Pr	Nd	Ga	Co	Fe	温度 (°C)	圧力 (MPa)	時間 (分)	温度 (°C)	歪速度 (/秒)	加工率 (%)
0	0.0	29.8	0.5	3.9	Bal.	650	400	5	750	1	75
1	0.1	29.7									
2	0.2	29.6									
3	0.4	29.4									
4	0.5	29.3									
5	0.8	29.0									
6	1.0	28.8									
7	3.5	26.3									
8	10	19.8									
9	14.9	14.9									
10	29.8	0									

[0046] (磁気特性の測定とその評価)

各試験片の磁気特性評価に関し、50℃での保磁力と残留磁化は、試料振動型磁力計(VSM)を用いて測定した。また、配高度は、パルス励磁型磁気特性測定装置(TPM)を用いて測定し、6Tにおける残留磁束密度/飽和磁化とした。測定結果を以下の表2と図5に示す。

[表2]

Pr 量(at%)	残留磁化 Br(T)	平均保磁力 H _{cj} (kOe)	磁氣的配向度 Mr/Ms(%)	150℃の保磁力 (kOe)
0.0	1.32	12.22	87.8	6.12
0.1	1.34	12.34	88.3	5.98
0.2	1.39	11.34	88.8	5.8
0.4	1.40	11.16	89.7	6.01
0.5	1.41	10.41	90.5	5.9
0.8	1.39	11.39	90.9	5.79
1.0	1.41	11.97	91.0	5.96
3.5	1.43	13.24	91.6	5.75
10.0	1.41	11.67	90.5	5.23
14.9	1.38	12.5	90.5	4.87
29.8	1.37	12.9	90.3	4.23

(注記) 保磁力単位 kOe を SI 単位(kA/m)に換算する場合には 79.6 を乗じて保磁力を算出。

[0047] 表 2 と図 5 より、150℃における保磁力は合金組成中のPr量が5at%で変曲点を迎え、それ以下では保磁力が5.9kOe前後であるのに対して、5at%を越える範囲では急激に保磁力が低下することが分った。

[0048] 一方、残留磁化に関しては、合金組成中のPr量が0.5at%と5at%程度でなだらかな変曲点を迎え、0.5～5at%の範囲では1.4T以上の高い残留磁化を示しており、この範囲を下回る範囲と上回る範囲においていずれも残留磁化が低下することが分った。

[0049] 以上の結果より、希土類磁石製造用の磁粉、および、この磁粉によって成形された成形体、この成形体を熱間塑性加工して製造された希土類磁石の合金組成中のPr量の最適な範囲として、0.5～5at%の範囲を規定することができる。

[0050] [Prの微量添加によって効果が齎されることの理由の考察]

本発明者等はさらに、Prの微量添加が保磁力を低下させずに高配向化（高い残留磁化）できる理由を考察するべく、製造された希土類磁石のHAADF-STEM像を観察するとともに、STEM-EDX(エネルギー分散型X線分析)を実施した。

図6はHAADF-STEM像とSTEM-EDX(エネルギー分散型X線分析)結果を示した図であり、図7はHAADF-STEM像と主相のSTEM-EDX結果（上）と粒界相のSTEM-EDX結果（下）を示した図である。

[0051] 図6、7で示すように、NdがPrより多く含まれるNd-Fe-B系希土類磁石の場合、Prは結晶粒界に選択的に析出する傾向があることが分かる。

[0052] また、Prと主相Ndとの置換を起こさない量であることが高温保磁力を維持するための条件であるが、本分析における合金組成においては粒界相成分は5%程度と計算されるため、それ以上Prを添加すると主相との置換が起こって高温雰囲気下における保磁力が低下すると考えられる。このことは上記する実験結果とも一致している

また、高配向化のためには粒界相の融点を低下させることが効果的であり、Prが粒界相に析出することで微量添加された場合でも粒界相の融点を低下させる効果が得られることが分かった。

[0053] 以上、本発明の実施の形態を図面を用いて詳述してきたが、具体的な構成はこの実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲における設計変更等があっても、それらは本発明に含まれるものである。

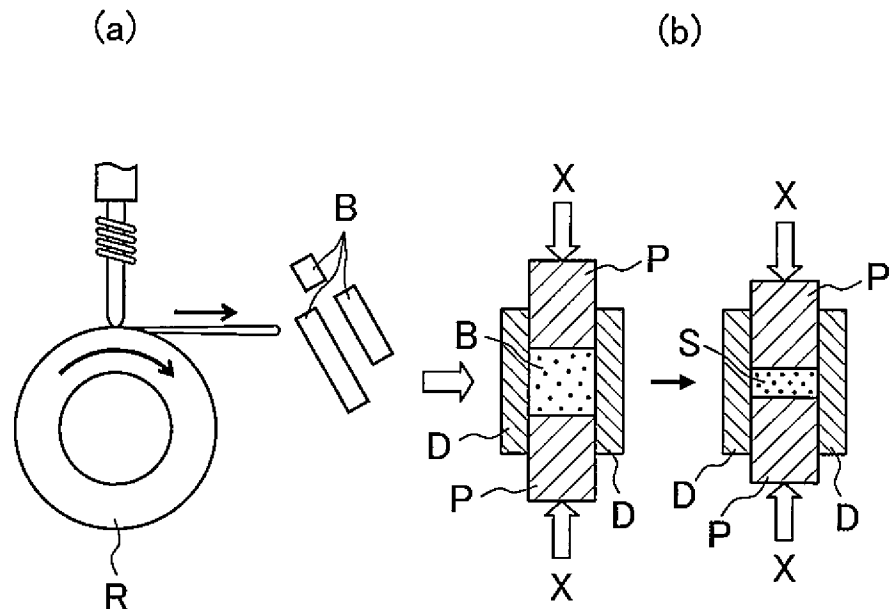
符号の説明

[0054] R…銅ロール、B…急冷薄帯（急冷リボン、磁粉）、D、D'…超硬ダイス、P、P'…超硬パンチ、S…成形体、C…希土類磁石（配向磁石）、M P…主相（結晶粒）、B P…粒界相

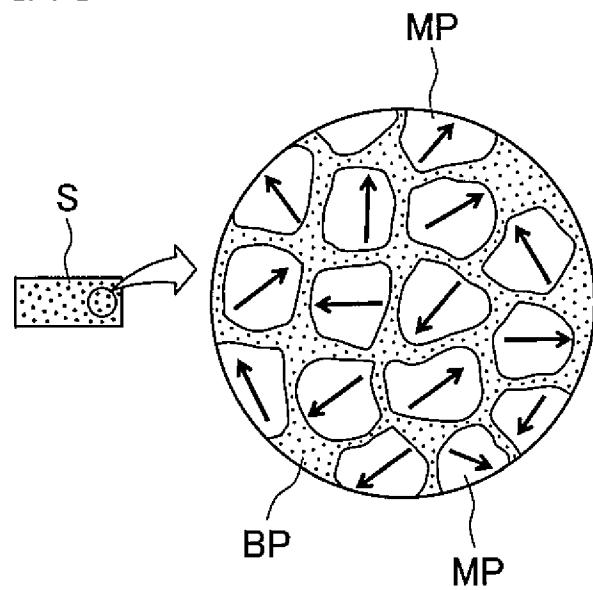
請求の範囲

- [請求項1] 希土類磁石材料となる磁粉であって、RE-Fe-B系の主相（RE:NdおよびPr）と、該主相の周りにあるRE-X合金（X:金属元素）の粒界相からなり、主相の平均粒径が10nm～200nmの範囲にある磁粉を加圧成形して成形体を製造する第1のステップ、
- 成形体に異方性を与える熱間塑性加工を施してナノ結晶磁石である希土類磁石を製造する第2のステップからなり、
- 前記磁粉に含まれるNd、B、Co、Pr含有量がat%表示でNd:25～35、B:0.5～1.5、Co:2～7と、さらにPrが0.2～5at%とFeからなる希土類磁石の製造方法。
- [請求項2] 前記第2のステップの熱間塑性加工は、熱処理が600～850℃の温度範囲、歪速度が 10^{-3} ～10(/sec)の範囲、加工率50%以上でおこない、製造されるナノ結晶磁石の主相の平均粒径を50nm～1000nmの範囲に成長させる請求項1に記載の希土類磁石の製造方法。
- [請求項3] RE-Fe-B系の主相（RE:NdおよびPr）と、該主相の周りにあるRE-X合金（X:金属元素）の粒界相からなり、
- 主相の平均粒径が50nm～1000nmの範囲にあり、
- 前記磁粉に含まれるNd、B、Co、Pr含有量がat%表示でNd:25～35、Pr:0.2～5、B:0.5～1.5、Co:2～7、Fe:bal.であり、
- 150℃における保磁力が5.7kOe(453kA/m)以上であり、かつ、残留磁化が1.38T以上である、ナノ結晶磁石からなる希土類磁石。

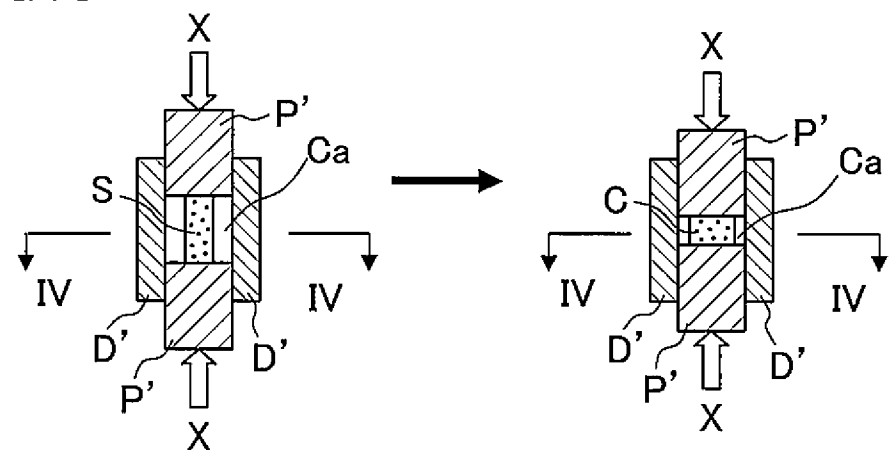
[図1]



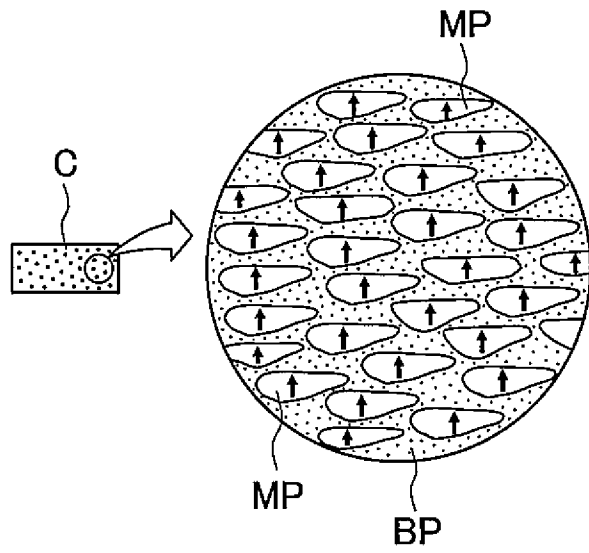
[図2]



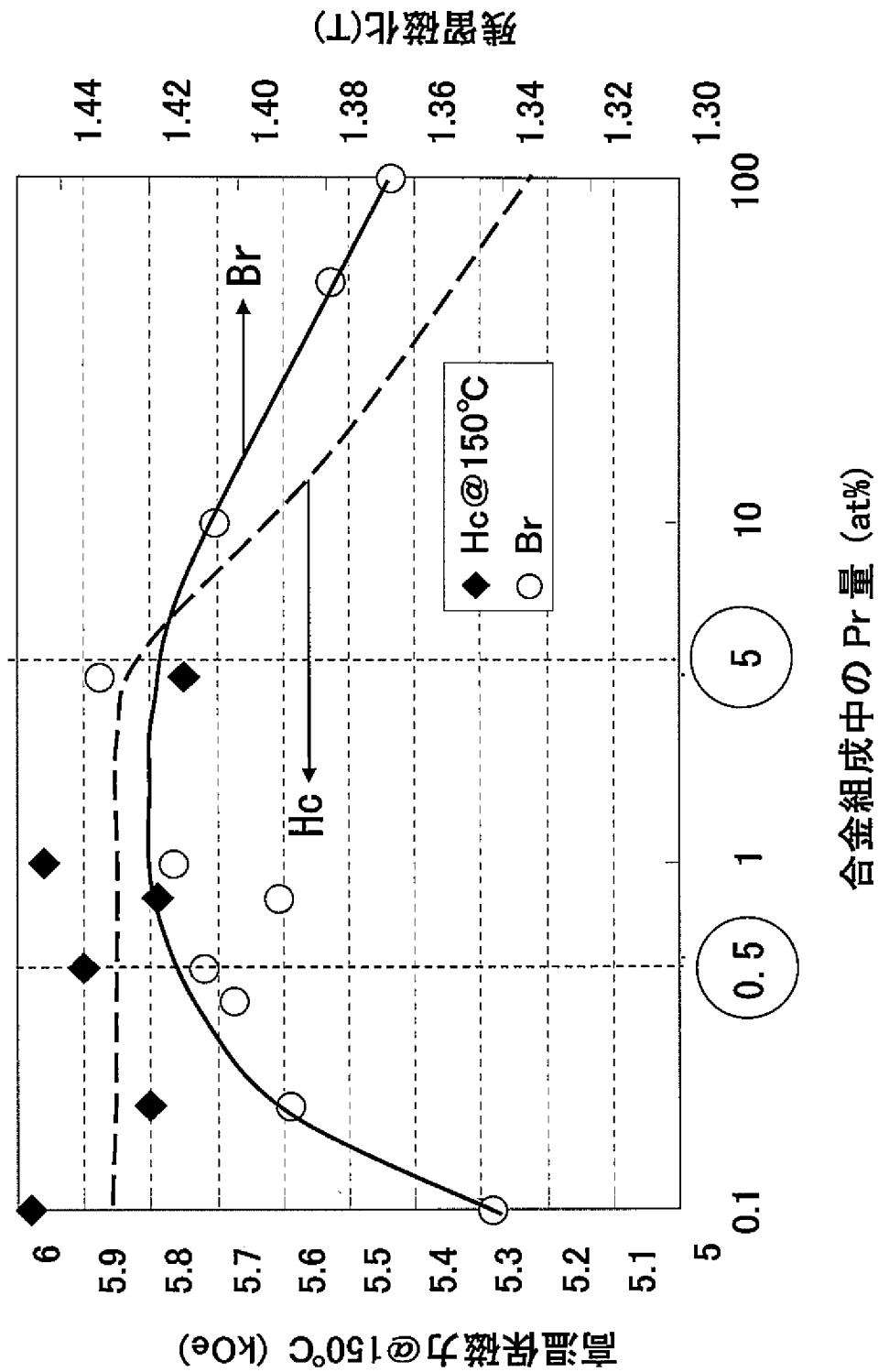
[図3]



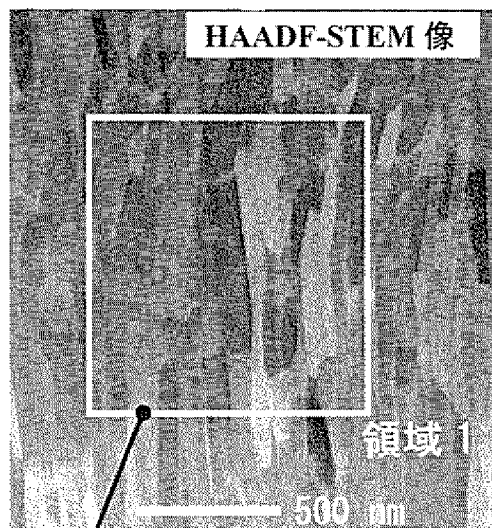
[図4]



[図5]

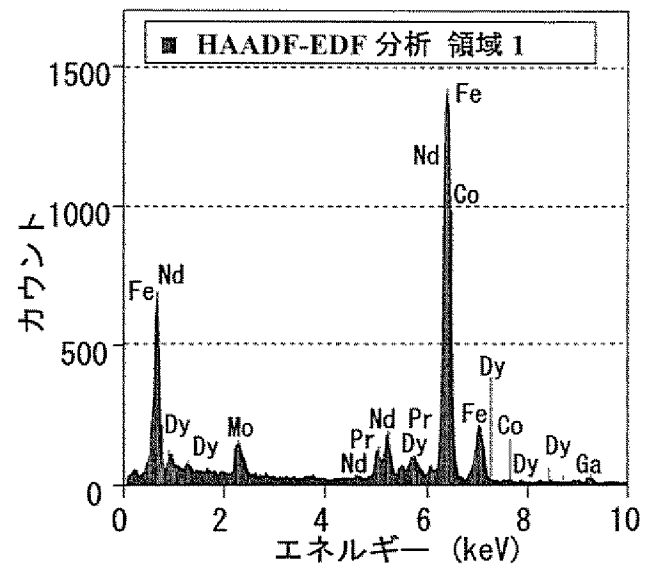


[図6]

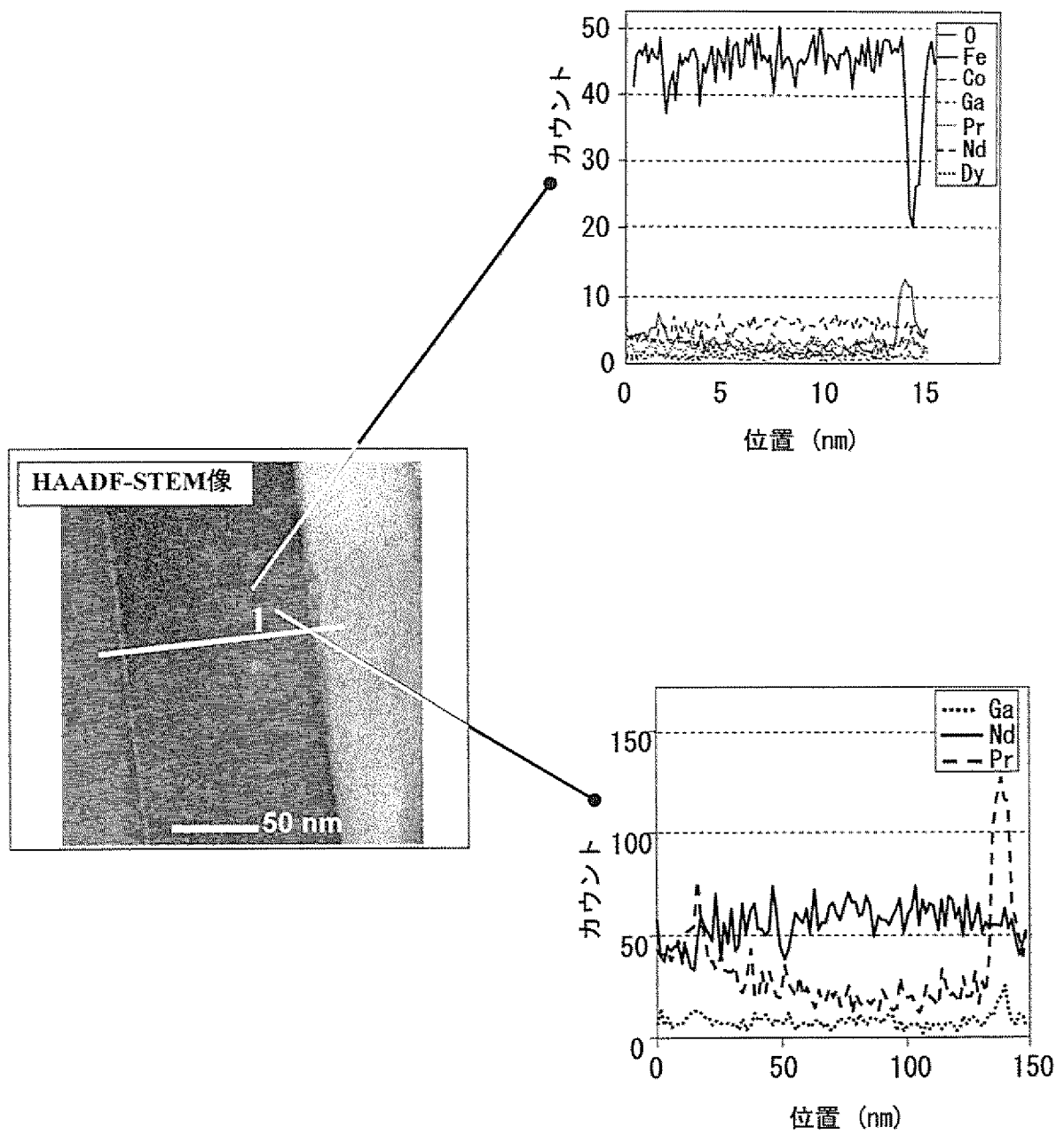


半定量結果(参考値)

area1	質量%	at.%
O(K)	0.0	0.0
Fe(K)	69.7	85.1
Co(K)	0.0	0.0
Ga(K)	0.9	0.9
Pr(L)	10.6	5.1
Nd(L)	18.8	8.9
Dy(L)	0.0	0.0



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/077310

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F41/02(2006.01)i, B22F3/14(2006.01)i, B22F3/24(2006.01)i, C22C33/02(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, H01F1/057(2006.01)i, H01F1/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01F41/02, B22F3/14, B22F3/24, C22C33/02, C22C38/00, H01F1/057, H01F1/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/036294 A1 (Toyota Motor Corp.), 22 March 2012 (22.03.2012), entire text; all drawings & JP 5196080 B & US 2013/0078369 A1 & EP 2618349 A1 & KR 10-2012-0135337 A & CA 2811451 A & CN 103098155 A	1-3
A	JP 1-290714 A (General Motors Corp.), 22 November 1989 (22.11.1989), page 5, upper right column, line 17 to page 6, lower right column, line 14 & US 4859410 A & EP 334478 A2 & DE 68914874 C & DE 68914874 D & CA 1319309 A	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

"E" earlier application or patent 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 when the document is taken alone

"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

Date of the actual completion of the international search
07 January, 2014 (07.01.14)

Date of mailing of the international search report
14 January, 2014 (14.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/077310

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-263172 A (Daido Steel Co., Ltd.), 18 November 2010 (18.11.2010), paragraph [0048] & US 2010/0003156 A1 & EP 2141710 A1 & CN 101640087 A	1-3
A	JP 8-264308 A (Seiko Epson Corp.), 11 October 1996 (11.10.1996), paragraphs [0014], [0029] to [0032]; fig. 4 (Family: none)	1-3
A	Keiko HIOKI, Atsushi HATTORI, "Dysprosium Saving Type Hot-deformed Nd-Fe-B Magnet Made from Rapid Quenched Powder", Sokeizai, 20 August 2011 (20.08.2011), vol.52, no.8, pages 19 to 24	1-3
P,X	JP 2013-175705 A (Toyota Motor Corp.), 05 September 2013 (05.09.2013), paragraphs [0035] to [0042], [0059] to [0068]; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01F41/02(2006.01)i, B22F3/14(2006.01)i, B22F3/24(2006.01)i, C22C33/02(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, H01F1/057(2006.01)i, H01F1/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01F41/02, B22F3/14, B22F3/24, C22C33/02, C22C38/00, H01F1/057, H01F1/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

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	関連する 請求項の番号
A	WO 2012/036294 A1（トヨタ自動車株式会社）2012.03.22, 全文, 全図 & JP 5196080 B & US 2013/0078369 A1 & EP 2618349 A1 & KR 10-2012-0135337 A & CA 2811451 A & CN 103098155 A	1 - 3
A	JP 1-290714 A（ゼネラル モーターズ コーポレーション） 1989.11.22, 第5頁右上欄第17行-第6頁右下欄第14行 & US 4859410 A & EP 334478 A2 & DE 68914874 C & DE 68914874 D & CA 1319309 A	1 - 3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 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」国際出願日前の出願または特許であるが、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文献

国際調査を完了した日

0 7 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

久保田 昌晴

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 1

5 D

4 2 3 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
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	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-263172 A (大同特殊鋼株式会社) 2010. 11. 18, 段落【0048】 & US 2010/0003156 A1 & EP 2141710 A1 & CN 101640087 A	1 - 3
A	JP 8-264308 A (セイコーエプソン株式会社) 1996. 10. 11, 段落 【0014】, 【0029】 - 【0032】, 図 4 (ファミリーなし)	1 - 3
A	日置敬子, 服部篤, 超急冷粉末を原料とした省 Dy 型 Nd-Fe-B 系熱間 加工磁石の開発, 素形材, 2011. 08. 20, 第 52 巻 第 8 号, p. 19-24	1 - 3
P, X	JP 2013-175705 A (トヨタ自動車株式会社) 2013. 09. 05, 段落【0035】 - 【0042】, 【0059】 - 【0068】, 図 1-4 (ファミリーなし)	1 - 3