

(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
2016 年 12 月 29 日(29.12.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/208508 A1

- (51) 国際特許分類:
H01F 1/057 (2006.01) *C22C 38/00* (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) *H01F 1/08* (2006.01)
B22F 3/00 (2006.01) *H01F 41/02* (2006.01)
C22C 33/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/068115
- (22) 国際出願日: 2016 年 6 月 17 日(17.06.2016)
- (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 2015-127295 2015 年 6 月 25 日(25.06.2015) JP
- (71) 出願人: 日立金属株式会社(HITACHI METALS, LTD.) [JP/JP]; 〒1088224 東京都港区港南一丁目 2 番 7 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 鉄兵(SATOH, Teppei); 〒6180013 大阪府三島郡島本町江川 2 丁目 1 5 番 1 7 号 日立金属株式会社 磁性材料研究所内 Osaka (JP). 國吉 太(KUNIYOSHI, Futoshi); 〒6180013 大阪府三島郡島本町江川 2 丁目 1 5 番 1 7 号 日立金属株式会社 磁性材料研究所内 Osaka (JP). 石井 倫太郎(ISHII, Rintaro); 〒6180013 大阪府三島郡島本町江川 2 丁目 1 5 番 1 7 号 日立金属株式会社 磁性材料研究所内 Osaka (JP). 西内 武司(NISHIUCHI, Takeshi); 〒6180013 大阪府三島郡島本町江川 2 丁目 1 5 番 1 7 号 日立金属株式会社 磁性材料研究所内 Osaka (JP). 野澤 宣介(NOZAWA, Noriyuki); 〒6180013 大阪府三島郡島

本町江川 2 丁目 1 5 番 1 7 号 日立金属株式会社 磁性材料研究所内 Osaka (JP).

- (74) 代理人: 鮫島 睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町 8 番 1 号 梅田阪急ビルオフィスタワー青山特許事務所 Osaka (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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, 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.
- (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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: R-T-B-BASED SINTERED MAGNET AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: R-T-B 系焼結磁石およびその製造方法

(57) Abstract: An R-T-B-based sintered magnet characterized by containing 27.5 to 34.0% by mass of R, 2 to 10% by mass of RH, 0.89 to 0.95% by mass of B, 0.1 to 0.2% by mass of Ti, 0.3 to 0.7% by mass of Ga, 0.07 to 0.50% by mass of Cu, 0.05 to 0.50% by mass of Al, 0 to 0.3% by mass of M (wherein M represents Nb and/or Zr) and a remainder made up by T and unavoidable impurities, and satisfying the following formulae (1), (2) and (3): (1) $[T]-72.3([B]-0.45[Ti]) > 0$; (2) $([T]-72.3([B]-0.45[Ti]))/55.85 < 13[Ga]/69.72$; and (3) $[Ga] \geq [Cu]$.

(57) 要約: R: 27.5~34.0 質量%, RH: 2~10 質量%, B: 0.89~0.95 質量%, Ti: 0.1~0.2 質量%, Ga: 0.3~0.7 質量%, Cu: 0.07~0.50 質量%, Al: 0.05~0.50 質量%, M (M は Nb 及び/又は Zr): 0~0.3 質量%, 残部 T、および不可避免の不純物を含有し、下記式 (1)、(2) 及び (3) を満足することを特徴とする R-T-B 系焼結磁石。 $[T]-72.3([B]-0.45[Ti]) > 0$ (1) $([T]-72.3([B]-0.45[Ti]))/55.85 < 13[Ga]/69.72$ (2) $[Ga] \geq [Cu]$ (3)



WO 2016/208508 A1

明 細 書

発明の名称： R－T－B系焼結磁石およびその製造方法

技術分野

[0001] 本開示は R－T－B系焼結磁石およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] R－T－B系焼結磁石（Rは軽希土類元素R_Lと重希土類元素R_Hからなり、R_LはNd、Prのうち少なくとも一種でありNdを必ず含む、R_HはDy、Tb、GdおよびHoのうち少なくとも一種であり、Tは遷移金属元素でありFeを必ず含む）は永久磁石の中で最も高性能な磁石として知られており、ハードディスクドライブのボイスコイルモータ（VCM）、電気自動車用（EV、HV、PHVなど）モータ、産業機器用モータなどの各種モータおよび家電製品などに使用されている。

[0003] R－T－B系焼結磁石は主としてR₂T₁₄B化合物からなる主相とこの主相の粒界部分に位置する粒界相とから構成されている。主相であるR₂T₁₄B化合物は高い飽和磁化と異方性磁界を持つ強磁性材料でありR－T－B系焼結磁石の特性の根幹をなしている。

[0004] R－T－B系焼結磁石は高温で保磁力H_{cj}（以下、単に「H_{cj}」という場合がある）が低下するため不可逆熱減磁が起こる。そのため、特に電気自動車用モータに使用される場合、高いH_{cj}を有することが要求されている。

[0005] R－T－B系焼結磁石において、主相であるR₂T₁₄B化合物中のRに含まれるR_Lの一部をR_Hで置換するとH_{cj}が向上することが知られており、R_Hの置換量の増加に伴いH_{cj}は向上する。

[0006] しかし、R₂T₁₄B化合物中のR_LをR_Hで置換するとR－T－B系焼結磁石のH_{cj}が向上する一方、残留磁束密度B_r（以下、単に「B_r」という場合がある）が低下する。また、特にDyなどは資源存在量が少ないうえ産出地が限定されているなどの理由から供給が安定しておらず、価格が大きく変動するなどの問題を有している。そのため、近年、R_Hをできるだけ使用する

ことなく（使用量をできるだけ少なくして）、 H_{cJ} を向上させることが求められている。

[0007] 特許文献1には、従来一般に用いられてきたR-T-B系合金に比べB量が相対的に少ない特定の範囲に限定するとともにAl、Ga、Cuのうちから選ばれる1種以上の金属元素Mを含有させることにより R_2T_{17} 相を生成させ、該 R_2T_{17} 相を原料として生成させた遷移金属リッチ相（ $R_6T_{13}M$ ）の体積率を十分に確保することにより、Dyの含有量を抑制しつつ保磁力の高いR-T-B系希土類焼結磁石が得られることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開第2013/008756号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 前記の通りR-T-B系焼結磁石が最も利用される用途はモータである。R-T-B系焼結磁石の磁気特性が向上すればモータの出力向上あるいはモータの小型化を図ることができるため B_r 、 H_{cJ} の向上は大変有効であるが、それらの特性とともに角型比 H_k/H_{cJ} （以下、単に「 H_k/H_{cJ} 」という場合がある）も高くなければならない。 H_k/H_{cJ} が低いと限界減磁界強度が小さくなるので減磁し易くなるという問題を引き起こす。そのため、高い B_r と高い H_{cJ} を有すると共に、高い H_k/H_{cJ} を有するR-T-B系焼結磁石が求められている。なお、R-T-B系焼結磁石の分野においては、一般に、角型比を求めるために測定するパラメータである H_k は、 I （磁化の強さ）- H （磁界の強さ）曲線の第2象限において、 I が0.9 B_r の値になる位置のH軸の読み値が用いられている。この H_k を減磁曲線の H_{cJ} で除した値（ H_k/H_{cJ} ）が角型比として定義される。

[0010] しかし、特許文献1に記載されているような、一般的なR-T-B系焼結磁石よりもB量を少なく（ $R_2T_{14}B$ 型化合物の化学量論比のB量よりも少な

く) し、Ga等を添加した組成の焼結磁石は高い B_r と高い H_{cJ} を有することができるものの、一般的なR-T-B系焼結磁石(B量が $R_2T_{14}B$ 型化合物の化学量論比よりも多い)と比べて H_k/H_{cJ} が低下するという問題点があった。例えば、特許文献1の表4～表6に示されるように、角型比(特許文献1では S_q (角形性))は90%前後であり、特に重希土類元素RH(Dy)を含有した場合は80%台が多く、高いレベルにあるとは言い難い。なお、特許文献1には角型比の定義は記載されていないが、特許文献1の先行技術文献として引用されている、同一出願人による特開2007-119882号公報に「磁化が飽和磁化の90%となる外部磁場の値を iH_c で割った値を%表記したもの」と記載されていることから、特許文献1の角型比の定義も同様であると思われる。つまり、特許文献1の角型比の定義は前記の一般的に用いられている定義と同様であると思われる。

[0011] 本発明は、RHをできるだけ使用することなく(使用量をできるだけ少なくして)、高い B_r と高い H_{cJ} を有すると共に、高い H_k/H_{cJ} を有するR-T-B系焼結磁石および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

[0012] 本発明の第1態様に係るR-T-B系焼結磁石は、

R(Rは希土類元素のうち少なくとも一種であり、Nd及び重希土類元素RH(Dy、Tb、GdおよびHoのうち少なくとも一種)を必ず含む) :

27.5～34.0質量%、

RH : 2～10質量%、

B : 0.89～0.95質量%、

Ti : 0.1～0.2質量%、

Ga : 0.3～0.7質量%、

Cu : 0.07～0.50質量%、

Al : 0.05～0.50質量%、

M(MはNb及び/又はZr) : 0～0.3質量%、

残部T(Tは遷移金属元素でありFeを必ず含む)および不可避免の不純物

を含有し、下記式（１）、（２）及び（３）を満足することを特徴とする。

$$[T] - 72.3 ([B] - 0.45 [Ti]) > 0 \quad (1)$$

$$([T] - 72.3 ([B] - 0.45 [Ti])) / 55.85 < 13 [Ga] / 69.72 \quad (2)$$

$$[Ga] \geq [Cu] \quad (3)$$

（[T] は質量％で示すTの含有量であり、[B] は質量％で示すBの含有量であり、[Ti] は質量％で示すTiの含有量であり、[Ga] は質量％で示すGaの含有量であり、[Cu] は質量％で示すCuの含有量である）

[0013] 本発明の第２態様に係るR－T－B系焼結磁石は、

本発明の第１態様に係るR－T－B系焼結磁石であって、

Ti：0.1質量％以上0.15質量％未満であることを特徴とする。

[0014] 本発明の第３態様に係るR－T－B系焼結磁石の製造方法は、

第１態様または第２態様のいずれかに係るR－T－B系焼結磁石の製造方法であって、

１種以上の主合金粉末と１種以上の添加合金粉末とを準備する工程と、

前記１種以上の添加合金粉末を、混合後の混合合金粉末１００質量％のうち0.5質量％以上２０質量％以下で混合し、前記１種以上の主合金粉末と前記１種以上の添加合金粉末との混合合金粉末を得る工程と、

前記混合合金粉末を成形し成形体を得る成形工程と、

前記成形体を焼結し焼結体を得る焼結工程と、

前記焼結体に熱処理を施す熱処理工程と、

を含み、

前記１種以上の主合金粉末は、

R：27.5～34.0質量％、

RH：2～10質量％、

B：0.89～0.97質量％、

Ti：0～0.2質量％（１種以上の添加合金粉末におけるTiが0質量％の時は0質量％を除く）、

G a : 0 ~ 0.4 質量%、

C u : 0.07 ~ 0.50 質量%、

A l : 0.05 ~ 0.50 質量%、

残部 T および不可避免の不純物を含有する組成を有し、

前記 1 種以上の添加合金粉末は、

R 1 (R 1 は重希土類元素 R H 以外の希土類元素のうち少なくとも一種であり、 N d を必ず含む) : 32 ~ 66 質量%、

B : 0.3 ~ 0.9 質量%、

T i : 0 ~ 4 質量% (1 種以上の主合金粉末における T i が 0 質量%の時は 0 質量%を除く) 、

G a : 0.7 ~ 12 質量%、

C u : 0 ~ 4 質量%、

A l : 0 ~ 10 質量%、

残部 T および不可避免の不純物を含有し下記式 (4) を満足する組成を有する、

ことを特徴とする。

$$[T] \leq 72.4 [B] \quad (4)$$

[0015] 本発明の第 4 態様に係る R - T - B 系焼結磁石の製造方法は、

第 3 態様に係る R - T - B 系焼結磁石の製造方法であって、

前記 1 種以上の主合金粉末はストリップキャスト法を用いて得られたものであることを特徴とする。

発明の効果

[0016] 本発明により、 R H をできるだけ使用することなく、高い B_r と高い H_{cJ} を有すると共に、高い H_k/H_{cJ} を有する R - T - B 系焼結磁石およびその製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明者らは検討の結果、特定範囲の T i を用いて製造工程中に T i の硼化物を生成させることにより、 R - T - B 系焼結磁石全体の B 量から T i の

硼化物生成により消費されたB量を差し引いたB量、言い替えると、 T_i と硼化物を生成しなかった残りのB量（以下、「有効B量」又は「 B_{eff} 量」と記載することがある）を一般的なR-T-B系焼結磁石全体のB量より少なく（ $R_2T_{14}B$ 型化合物の化学量論比のB量よりも少なく）して、Ga等を添加した組成の焼結磁石は、高い B_r と高い H_{cJ} を有すると共に、高い H_k/H_{cJ} を有するR-T-B系焼結磁石が得られることを見出した。

[0018] 本発明の実施形態に係るR-T-B系焼結磁石が高い B_r と高い H_{cJ} を有すると共に、高い H_k/H_{cJ} を有する理由については未だ不明な点もある。現在までに得られている知見を基に本発明者らが考えるメカニズムについて以下に説明する。以下のメカニズムについての説明は本発明の技術的範囲を制限することを目的とするものではないことに留意されたい。

[0019] 特許文献1に記載のように、一般的なR-T-B系焼結磁石よりもB量を少なく（ $R_2T_{14}B$ 型化合物の化学量論比のB量よりも少なく）し、Ga等を添加することにより、遷移金属リッチ相（R-T-Ga相）が生成され、それにより高い H_{cJ} を得ることができる。しかし、本発明者らが検討の結果、R-T-Ga相も若干の磁性を有する場合があり、R-T-B系焼結磁石における粒界、特に主として H_k/H_{cJ} に影響すると考えられる二つの主相間に存在する粒界（以下、「二粒子粒界」と記載する場合がある）にR-T-Ga相が多く存在すると、 H_k/H_{cJ} を低下させていることが分かった。そのため、高い H_k/H_{cJ} を得るためには、R-T-Ga相を生成させる必要があるものの、その生成量を抑える必要がある。

[0020] 本発明者らは検討の結果、一般的なR-T-B系焼結磁石のB量（B量が $R_2T_{14}B$ 型化合物の化学量論比よりも多い）の場合はR-T-Ga相は生成され難いこと、さらに、 T_i の硼化物は原料段階では生成され難く、その後の焼結時および／または熱処理時に生成され易いことが分かった。これらのことから、B量を一般的なR-T-B系焼結磁石のB量にして特定範囲の T_i を添加することで、主に焼結時および／または熱処理時にR-T-Ga相を生成させる（焼結時および／または熱処理時に T_i の硼化物を生成して前

記 B_{eff} 量を一般的な R-T-B 系焼結磁石全体の B 量より少なくする) ことができ、原料段階における R-T-Ga 相の生成を抑制することができると考えられる。これにより最初から B 量を一般的な R-T-B 系焼結磁石の B 量よりも低くする場合と比べて R-T-Ga 相の生成を抑えることが可能となり、その結果、高い B_r と高い H_{cJ} を有すると共に、高い H_k/H_{cJ} を有する R-T-B 系焼結磁石を得ることができると考えられる。

[0021] [R-T-B 系焼結磁石]

本発明に係る 1 つの実施態様では、

R (R は希土類元素のうち少なくとも一種であり、Nd 及び重希土類元素 Rh (Dy、Tb、Gd および Ho のうち少なくとも一種) を必ず含む) :

27.5 ~ 34.0 質量%、

Rh : 2 ~ 10 質量%、

B : 0.89 ~ 0.95 質量%、

Ti : 0.1 ~ 0.2 質量%、

Ga : 0.3 ~ 0.7 質量%、

Cu : 0.07 ~ 0.50 質量%、

Al : 0.05 ~ 0.50 質量%、

M (M は Nb 及び/又は Zr) : 0 ~ 0.3 質量%、

残部 T (T は遷移金属元素であり Fe を必ず含む) および不可避免的不純物を含むし、下記式 (1)、(2) 及び (3) を満足することを特徴とする R-T-B 系焼結磁石である。

$$[T] - 72.3 ([B] - 0.45 [Ti]) > 0 \quad (1)$$

$$([T] - 72.3 ([B] - 0.45 [Ti])) / 55.85 < 1.3 [Ga] / 69.72 \quad (2)$$

$$[Ga] \geq [Cu] \quad (3)$$

([T] は質量%で示す T の含有量であり、[B] は質量%で示す B の含有量であり、[Ti] は質量%で示す Ti の含有量であり、[Ga] は質量%で示す Ga の含有量であり、[Cu] は質量%で示す Cu の含有量である)

- [0022] Rは、希土類元素のうち少なくとも一種であり、Nd及び重希土類元素R_H（Dy、Tb、GdおよびHoのうち少なくとも一種）を必ず含む。Rの含有量は、27.5～34.0質量%である。Rが27.5質量%未満では焼結過程で液相が十分に生成されず焼結体を十分に緻密化することが困難となる恐れがあり、Rが34.0質量%を超えると主相比率が低下して高いB_rを得ることができない恐れがある。R_Hの含有量は、R-T-B系焼結磁石全体の2～10質量%である。R_Hが2質量%未満では高いH_{cj}を得ることが出来ない恐れがあり、10質量%を超えるとB_rが低下する恐れがある。なお、「R_Hの含有量」とは、上述したRに含まれるR_Hの含有量を意味する。すなわち、「R_Hの含有量」は、「Rの含有量」に含まれる。
- [0023] Bの含有量は、0.89～0.95質量%である。Bの含有量が0.89質量%未満であるとB_rが低下する恐れがあり、0.95質量%を超えるとR-T-Ga相の生成量が少なすぎて高いH_{cj}が得られない恐れがある。また、Bの一部はCで置換できる。
- [0024] Tiの含有量は、0.1～0.2質量%である。Tiを含有することによりTiの硼化物を生成し、且つ、後述する式（1）を満たすことで、前記B_{eff}量を一般的なR-T-B系焼結磁石全体のB量より少なくする。これにより、高いH_k/H_{cj}を有するR-T-B系焼結磁石を得ることができる。Tiの含有量が0.1質量%未満であると高いH_k/H_{cj}を得ることができない恐れがあり、Tiの含有量が0.2質量%を超えると不要なTiが存在してB_rが低下する恐れがある。Tiの含有量は、0.1質量%以上0.15質量%未満が好ましい。より高いB_rを得ることができる。
- [0025] Gaの含有量は、0.3～0.7質量%である。B、Tiを上記範囲内とし、且つ、後述する式（1）、（2）及び（3）を満たした上でGaの含有量を0.3～0.7質量%含有させることにより主相の粒界部分に位置する粒界相にR-T-Ga相を生成させ、高いB_rと高いH_{cj}を得ることができる。Gaの含有量が0.3質量%未満であるとR-T-Ga相の生成量が少なすぎて高いH_{cj}が得られない。0.7質量%を超えるとR-T-Ga相の生

成量が多すぎたり、不要なGaが存在して B_r が低下する恐れがある。ここでR-T-Ga相とは代表的には $Nd_6Fe_{13}Ga$ 化合物である。また、 $R_6T_{13}Ga$ 化合物は $La_6Co_{11}Ga_3$ 型結晶構造を有する。 $R_6T_{13}Ga$ 化合物はその状態によっては $R_6T_{13-\delta}Ga_{1+\delta}$ 化合物になっている場合がある。なお、R-T-B系焼結磁石中にCu、Al、Siが含有される場合、 $R_6T_{13-\delta}(Ga_{1-x-y-z}Cu_xAl_ySi_z)_{1+\delta}$ になっている場合がある。

[0026] Cuの含有量は、0.07～0.50質量%である。Cuの含有量が0.07質量%未満であると、高い H_cJ が得られない恐れがあり、0.50質量%を超えると B_r が低下する恐れがある。

[0027] 更に、通常含有される程度のAl（0.05質量%以上0.50質量%以下）を含有する。Alを含有することにより H_cJ を向上させることができる。Alは通常、製造工程中で不可避免の不純物として0.05質量%以上含有されるが、不可避免の不純物で含有される量と意図的に添加した量の合計で0.50質量%以下含有してもよい。

[0028] また、一般的に、R-T-B系焼結磁石において、Nbおよび／またはZrを含有することにより焼結時における結晶粒の異常粒成長が抑制されることが知られている。本実施形態においても、Nbおよび／またはZrを合計で0.3質量%以下含有してもよい（すなわち、NbおよびZrの少なくとも一方を含有してよく、Nb量およびZr量の合計で0.3質量%以下である）。Nbおよび／またはZrの含有量が合計で0.3質量%を超えると不要なNbおよび／またはZrが存在することにより主相の体積比率が低下して B_r が低下する恐れがある。

[0029] 残部はT（Tは遷移金属元素でありFeを必ず含む）であり、後述する式（1）及び（2）を満足する。質量比でTの90%以上がFeであることが好ましい。Fe以外の遷移金属元素としては例えばCoが挙げられる。但し、Coの置換量（含有量）は、質量比でT全体の2.5%以下が好ましく、Coの置換量が、質量比でT全体の10%を超えると B_r が低下するため好ましくない。さらに、本実施形態のR-T-B系焼結磁石は、ジジム合金（N

d-P r)、電解鉄、フェロボロンなどに通常含有される不可避免の不純物としてC r、M n、S i、L a、C e、S m、C a、M gなどを含有することができる。さらに、製造工程中の不可避免の不純物として、O (酸素)、N (窒素)、C (炭素)などを例示できる。また少量のV、N i、M o、H f、T a、Wなどを含有してもよい。

[0030] さらに、本実施形態は式(1)、式(2)及び式(3)を満足する。

式(1)を満足することにより、前記 B_{eff} 量を一般的なR-T-B系焼結磁石のB量より少なく($R_2T_{14}B$ 型化合物の化学量論比のB量よりも少なく)する。本実施形態は、T iを添加することで硼化物(代表的にはT i B₂)を生成させる。よって、R-T-B系焼結磁石全体のB ($[B] / 10.811$ (Bの原子量)) からT i B₂により消費されたB量 ($[Ti] / 47.867$ (T iの原子量) $\times 2$) を差し引いたB量 (B_{eff} 量) は、式(1)中の $[B] - 0.45 [Ti]$ となる。本実施形態は、前記 B_{eff} 量を $R_2T_{14}B$ 型化合物の化学量論比のB量よりも少なくする。すなわち、 $[Fe] / 55.85$ (F eの原子量) が $[B_{eff}] / 10.811 \times 14$ 、すなわち、 $(([B] - 0.45 [Ti]) / 10.811) \times 14$ よりも多くなるよう式(1)で規定する。($[]$ は、その内部に記載された元素の質量%で示した含有量を意味する。例えば、 $[Fe]$ は質量%で示したF eの含有量を意味する)。さらに、余ったF eにより H_{cJ} を大きく低下させる R_2Fe_{17} 相を生成させずにR-T-G a相(代表的には $Nd_6Fe_{13}Ga$ 化合物)を生成させるように、余ったF e ($[T] - 72.3 ([B] - 0.45 [Ti])$) が $13 [Ga] / 69.72$ (G aの原子量) を下回る組成となるように、式(2)で規定する。式(1)、式(2)を満たさないと H_{cJ} が低下したり、高い H_k / H_{cJ} が得られない恐れがある。

$$[T] - 72.3 ([B] - 0.45 [Ti]) > 0 \quad (1)$$

$$([T] - 72.3 ([B] - 0.45 [Ti])) / 55.85 < 13 [Ga] / 69.72 \quad (2)$$

さらに、本実施形態は、式(3)を満足する。

$$[Ga] \geq [Cu] \quad (3)$$

本実施形態発明は、Gaの含有量をCuの含有量よりも多く（または同じに）する。Gaの含有量がCuの含有量よりも少ないと、主相の粒界部分に位置する粒界相中のGa存在比が小さすぎて、R-T-Ga相の生成量が少なくなり、 H_{cJ} が大幅に低下する。さらに高い H_k/H_{cJ} を得ることができない。好ましくは、 $[Ga] \geq 1.5 [Cu]$ である。このような範囲であれば、より高い H_{cJ} を得ることができる。

[0031] [R-T-B系焼結磁石の製造方法]

本実施形態のR-T-B系焼結磁石は、既知の製造方法を用いて作製することができるが、好ましい態様として後述する本実施形態の主合金粉末と添加合金粉末を用いて作製する。より高い H_{cJ} および H_k/H_{cJ} を得ることができるからである。

本実施形態のR-T-B系焼結磁石の製造方法の一例を説明する。R-T-B系焼結磁石の製造方法は、合金粉末を得る工程、成形工程、焼結工程、熱処理工程を有する。以下、各工程について説明する。

[0032] (1) 合金粉末を得る工程

合金粉末は、1種類の合金粉末（単合金粉末）を用いてもよいし、2種類以上の合金粉末を混合することにより合金粉末（混合合金粉末）を得る、いわゆる2合金法を用いてもよい。合金粉末は既知の方法を用いて本実施形態の組成を有する合金粉末を得ることができる。既知の方法の中でも特にストリップキャストリング法を用いた方が好ましく、2合金法を用いた場合は、少なくとも主合金粉末はストリップキャストリング法を用いて得られたものであることが好ましい。より原料段階におけるTiの硼化物の生成を抑制できるからである。

単合金粉末の場合、所定の組成となるようにそれぞれの元素の金属または合金を準備し、これらをストリップキャストリング法等を用いてフレーク状の合金を製造する。得られたフレーク状の原料合金を水素粉碎し、粗粉碎粉のサイズを例えば1.0 mm以下とする。次に、粗粉碎粉をジェットミル等

により微粉碎することで、例えば粒径D50（気流分散法によるレーザー回折法で得られた体積基準メジアン径）が3～7 μm の微粉碎粉（単合金粉末）を得る。なお、ジェットミル粉碎前の粗粉碎粉、ジェットミル粉碎中およびジェットミル粉碎後の合金粉末に助剤として既知の潤滑剤を使用してもよい。

[0033] 混合合金粉末を用いる場合、好ましい態様として、以下に示すように、まず1種以上の主合金粉末と1種以上の添加合金粉末とを準備し、1種以上の主合金粉末と1種以上の添加合金粉末とを特定の混合量で混合し混合合金粉末を得る。

1種以上の添加合金粉末と1種以上の主合金粉末を以下に詳述する所定の組成となるようにそれぞれの元素の金属または合金を準備し、上述した単合金粉末の場合と同様に、まずストリップキャスティング法によりフレーク状の合金を製造し、次にフレーク状の合金を水素粉碎し粗粉碎粉末を得る。得られた主合金粉末（主合金粉末の粗粉碎粉末）と添加合金粉末（添加合金粉末の粗粉碎粉末）をV型混合機等に投入して混合し、混合合金粉末を得る。このように粗粉碎粉末の段階で混合した場合は、得られた混合合金粉末をジェットミル等により微粉碎し微粉碎粉末となし混合合金粉末を得る。もちろん、主合金粉末と添加合金粉末をそれぞれジェットミル等により微粉碎し微粉碎粉末となした後混合し混合合金粉末を得てもよい。ただし、添加合金粉末のR量が多い場合は、微粉碎時に発火しやすいため、主合金粉末と添加合金粉末を混合後に微粉碎を行うことが好ましい。

なお、主合金粉末および添加合金粉末は、下記に詳述する範囲内の組成を有する複数の種類の主合金粉末および添加合金粉末を用いてよい、その場合は、それぞれの種類の主合金粉末および添加合金粉末が、下記に詳述する範囲内の組成を有する。

[0034] [主合金粉末]

好ましい態様として主合金粉末は、

R : 27.5～34.0質量%、

R H : 2 ~ 1 0 質量%、

B : 0 . 8 9 ~ 0 . 9 7 質量%、

T i : 0 ~ 0 . 2 質量% (1 種以上の添加合金粉末における T i が 0 質量%の時は 0 質量%を除く) 、

G a : 0 ~ 0 . 4 質量%、

C u : 0 . 0 7 ~ 0 . 5 0 質量%、

A l : 0 . 0 5 ~ 0 . 5 0 質量%、

残部 T および不可避免的不純物を含有する組成を有する。

[0035] R の含有量は、2 7 . 5 ~ 3 4 . 0 質量%である。R が 2 7 . 5 質量%未満では焼結過程で液相が十分に生成されず焼結体を十分に緻密化することが困難となる恐れがあり、R が 3 4 . 0 質量%を超えると最終的に得られる R - T - B 系焼結磁石において主相比率が低下して高い B_r を得ることができない恐れがある。R H の含有量は、主合金粉末全体の 2 ~ 1 0 質量%である。R H が 2 質量%未満では最終的に得られる R - T - B 系焼結磁石において高い H_c を得ることが出来ない恐れがあり、1 0 質量%を超えると B_r が低下する恐れがある。

[0036] B の含有量は、0 . 8 9 ~ 0 . 9 7 質量%である。B の含有量が 0 . 8 9 質量%未満であると、最終的に得られる R - T - B 系焼結磁石における B_r が低下する恐れがあり、0 . 9 7 質量%を超えると R - T - G a 相の生成量が少なすぎて高い H_c が得られない恐れがある。また、B の一部は C に置換できる。

[0037] T i の含有量は、0 ~ 0 . 2 質量%である。T i の含有量が 0 . 2 質量%を超えると不要な T i が存在して最終的に得られる R - T - B 系焼結磁石における B_r が低下する恐れがある。なお、主合金粉末に T i を含有しない場合は、最終的に得られる R - T - B 系焼結磁石における T i の含有量が 0 . 1 ~ 0 . 2 質量%の範囲になるように添加合金粉末に T i を含有させる。

[0038] G a の含有量は、0 ~ 0 . 4 質量%である。G a の含有量が 0 . 4 質量%を超えると不要な G a が存在して最終的に得られる R - T - B 系焼結磁石に

おける B_r が低下する恐れがある。なお、主合金粉末に Ga を含有しない場合は、最終的に得られる $R-T-B$ 系焼結磁石における Ga の含有量が $0.3 \sim 0.7$ 質量%の範囲になるように添加合金粉末に Ga を $0.7 \sim 12$ 質量%の範囲で含有させる。

[0039] Cu の含有量は、 $0.07 \sim 0.50$ 質量%である。 Cu の含有量が 0.07 質量%未満であると、最終的に得られる $R-T-B$ 系焼結磁石において高い H_c が得られない恐れがあり、 0.50 質量%を超えると B_r が低下する恐れがある。

[0040] 更に、通常含有される程度の Al (0.05 質量%以上 0.5 質量%以下) を含有する。 Al を含有することにより H_c を向上させることができる。 Al は通常、製造工程中で不可避免の不純物として 0.05 質量%以上含有されるが、不可避免の不純物で含有される量と意図的に添加した量の合計で 0.5 質量%以下含有してもよい。

[0041] 主合金粉末は、後述する添加合金粉末よりも Ga の含有量が低い。主合金粉末における Ga の含有量を低くすることにより、主合金粉末における $R-T-Ga$ 相の生成を抑制することができる。

[0042] [添加合金粉末]

好ましい態様として添加合金粉末は、

$R1$ ($R1$ は重希土類元素 RH 以外の希土類元素のうち少なくとも一種であり、 Nd を必ず含む) : $32 \sim 66$ 質量%、

B : $0.3 \sim 0.9$ 質量%、

Ti : $0 \sim 4$ 質量% (1 種以上の主合金粉末における Ti が 0 質量%の時は 0 質量%を除く)、

Ga : $0.7 \sim 12$ 質量%、

Cu : $0 \sim 4$ 質量%、

Al : $0 \sim 10$ 質量%、

残部 T および不可避免の不純物を含有し下記式 (4) を満足する組成を有する。

$$[T] \leq 72.4 [B] \quad (4)$$

上記組成とすることにより、添加合金粉末は $R_2T_{14}B$ 化学量論組成よりも相対的にRおよびBが多い組成となる。そのため、R-T-Ga相の生成を抑制することができる。

- [0043] R1は重希土類元素RH以外の希土類元素のうち少なくとも一種であり、Ndを必ず含む。添加合金粉末に重希土類元素RHは含有しない。添加合金粉末に重希土類元素RHを含有すると、主相に重希土類元素RHを含有することができず H_c が向上しない恐れがあり、さらに、粒界に不要な重希土類元素RHを含有することにより B_r が低下する恐れがある。R1の含有量は、32～66質量%である。R1の含有量が32質量%未満であると最終的に得られるR-T-B系焼結磁石において高い H_c が得られない恐れがあり、66質量%を超えるとR量が多すぎるため、酸化の問題が発生して磁気特性の低下や発火の危険等を招き生産上問題となる恐れがある。
- [0044] Bの含有量は、0.3～0.9質量%である。Bの含有量が0.3質量%未満であると $R_2T_{14}B$ 化学量論組成に対して相対的にB量が少なすぎるため、R-T-Ga相が生成され易くなる恐れがあり、0.9質量%を超えると $R_2T_{14}B$ 化学量論組成に対して相対的にB量が多くなり、 $R_1T_4B_4$ 相が生成され易くなる恐れがある。
- [0045] Tiの含有量は、0～4質量%である。Tiの含有量が4質量%を超えると粗粉碎時および微粉碎時に粉碎し難くなり、生産上問題となる恐れがある。なお、添加合金粉末にTiを含有しない場合は、最終的に得られるR-T-B系焼結磁石におけるTiの含有量が0.1～0.2質量%の範囲になるように主合金粉末にTiを含有させる。
- [0046] Gaの含有量は、0.7～12質量%である。Gaの含有量が0.7質量%未満であると、最終的に得られるR-T-B系焼結磁石におけるR-T-Ga相の生成量が少なすぎて高い H_c が得られない恐れがあり、12質量%を超えると、Gaが偏析して高い H_c を有するR-T-B系焼結磁石が得られない恐れがある。

[0047] Cuの含有量は、0～4質量％であり、Alの含有量は0～10質量％である。Cuの含有量が4質量を超えたり、Alの含有量が10質量％を超えるとB_rが低下する恐れがある。

[0048] さらに、添加合金粉末は式(4)の関係を満たす。式(4)の関係を満たすことにより、R₂T₁₄B化学量論組成に対してT(Fe)よりもBが多い組成となる。すなわち、B量がR₂T₁₄B型化合物の化学量論比よりも多くなるため、R-T-Ga相の生成を抑制させることができる。

$$[T] \leq 72.4 [B] \quad (4)$$

[0049] 本実施形態の主合金粉末と添加合金粉末は、R-T-Ga相の生成を単合金粉末から作製した場合と比べてさらに抑制することが可能となり、より高いH_{cJ}およびH_k/H_{cJ}を得ることができる。

[0050] 上述した主合金粉末と添加合金粉末の混合割合は、添加合金粉末を混合合金粉末100質量％のうち0.5質量％以上20質量％以下の範囲で添加する。添加合金粉末の混合量を前記範囲内にして作製したR-T-B系焼結磁石は、より高いH_{cJ}を得ることができる。すなわち、主合金粉末とは、上述した主合金粉末の組成範囲を有する合金粉末であって、混合後の混合合金粉末の80質量％以上99.5質量％以下の範囲を構成する合金粉末をいう。主合金粉末が2種以上の場合は、その各々の合金粉末が上述した主合金粉末の組成範囲を有し、2種以上の主合金粉末の合計量が、混合後の混合合金粉末の80質量％以上99.5質量％以下の範囲を構成する。

[0051] (2) 成形工程

得られた合金粉末(単合金粉末または混合合金粉末)を用いて磁界中成形を行い、成形体を得る。磁界中成形は、金型のキャビティー内に乾燥した合金粉末を挿入し、磁界を印加しながら成形する乾式成形法、金型のキャビティー内にスラリー(分散媒中に合金粉末が分散している)を注入し、スラリーの分散媒を排出しながら成形する湿式成形法を含む既知の任意の磁界中成形方法を用いてよい。

[0052] (3) 焼結工程

成形体を焼結することにより焼結体を得る。成形体の焼結は既知の方法を用いることができる。なお、焼結時の雰囲気による酸化を防止するために、焼結は真空雰囲気中または雰囲気ガス中で行うことが好ましい。雰囲気ガスは、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスを用いることが好ましい。

[0053] (4) 熱処理工程

得られた焼結体に対し、磁気特性を向上させることを目的とした熱処理を行うことが好ましい。熱処理温度、熱処理時間などは既知の条件を採用することができる。得られた焼結磁石に磁石寸法の調整のため、研削などの機械加工を施してもよい。その場合、熱処理は機械加工前でも機械加工後でもよい。さらに、得られた焼結磁石に、表面処理を施してもよい。表面処理は、既知の表面処理で良く、例えばA l 蒸着、電気N i めっき、または樹脂塗装などの表面処理を行うことができる。

[0054] 本発明の態様を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

[0055] 実施例 1

表 1 に示す R-T-B 系焼結磁石の組成となるように各元素を秤量し、ストリップキャスティング法により合金を作製した。得られた各合金を水素粉砕法により粗粉砕し粗粉砕粉末を得た。前記粗粉砕粉末をそれぞれジェットミルにより微粉砕し、粒径 D 5 0 (気流分散法によるレーザー回折法で得られる体積中心値) が $4 \mu\text{m}$ の微粉砕粉末を作製した。前記微粉砕粉末に、潤滑剤としてステアリン酸亜鉛を微粉砕粉末 100 質量部に対して 0.05 質量部添加、混合した後、磁界中で成形し、成形体を得た。なお、成形装置には、磁界印加方向と加圧方向とが直交する、いわゆる直角磁界成形装置 (横磁界成形装置) を用いた。得られた成形体を、真空中で組成に応じて $1050^{\circ}\text{C} \sim 1090^{\circ}\text{C}$ で 4 時間保持して焼結し、R-T-B 系焼結磁石を得た。R-T-B 系焼結磁石の密度は $7.5 \text{ Mg} / \text{m}^3$ 以上であった。得られた R-T-B 系焼結磁石の成分の分析結果を表 1 に示す。なお、表 1 における各成分は、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-OES) を使用し

て測定した。また、O（酸素量）は、ガス融解－赤外線吸収法、N（窒素量）は、ガス融解－熱伝導法、C（炭素量）は、燃焼－赤外線吸収法、によるガス分析装置を使用して測定した。また、表1において、Nd、Pr、Dyの量を合計した値がTRE（すなわち、R量）であり、本発明の式（1）、（2）を満足している場合は「○」と、満足していない場合は「×」と記載している。表3も同様である。なお、表1における各成分の量は、それぞれ表記されている数値の最小の位よりも小さい位の値を省略している。そのため、式（1）及び式（2）の計算結果は、表1の表記されている数値から求められる値と若干異なっている場合がある。例えば、試料No. 1のGa量は、小数第3位以下の数値の記載が省略されている。以下の成分の分析結果の表3、5、6および8においても同様である。また、本発明の式（3）は、表3の試料No. 13及び表8の試料No. 40の比較例以外は全ての試料Noで満足している。

[0056] [表1]

No.	R-T-B系焼結磁石の組成(質量%)														式(1)	式(2)	
	TRE	Nd	Pr	Dy	B	Co	Al	Cu	Ga	Ti	Fe	O	N	C			
1	32.63	19.60	6.60	6.43	0.87	0.91	0.21	0.22	0.43	0.00	64.73	0.42	0.01	0.07	○	○	比較例
2	32.46	19.50	6.54	6.43	0.94	0.91	0.21	0.23	0.45	0.16	64.65	0.42	0.01	0.07	○	○	本発明
3	32.40	20.54	6.78	5.08	0.91	0.92	0.21	0.24	0.45	0.07	64.81	0.41	0.01	0.07	○	○	比較例
4	30.67	19.15	6.45	5.07	0.92	0.90	0.14	0.20	0.43	0.10	66.65	0.09	0.04	0.09	○	○	本発明

[0057] 焼結後のR-T-B系焼結磁石に、800℃で2時間保持した後室温まで冷却し、次いで500℃で2時間保持した後室温まで冷却する熱処理を施した。熱処理後の焼結磁石に機械加工を施し、縦7mm、横7mm、厚み7mmの試料を作製し、B-Hトレーサによって各試料の磁気特性を測定した。測定結果を表2に示す。

なお、 H_k/H_{cJ} において、 H_k はJ（磁化の大きさ）－H（磁界の強さ）曲線の第2象限において、Jが0.9× J_r （ J_r は残留磁化、 $J_r=B_r$ ）の値になる位置のHの値（以下同様）である。また、 H_k/H_{cJ} は、一般的にRHを多く含有するほど低下することが知られている。そのため、本発明においてはRHの含有量がほぼ同じサンプルについての H_k/H_{cJ} を比較する。

[0058] [表2]

No.	B _r (T)	H _{cJ} (kA/m)	H _k (kA/m)	H _k /H _{cJ}	
1	1.192	2384	2142	0.898	比較例
2	1.179	2412	2246	0.931	本発明
3	1.213	2161	1902	0.880	比較例
4	1.264	2249	2065	0.918	本発明

[0059] 表2に示すように、ほぼ同じR H (D y) の含有量である試料No. 1と2 (6. 43質量%) 及び試料No. 3と4 (5 質量%前後) をそれぞれ比べると、いずれも本発明 (試料No. 2 及び4) の方が高いH_k/H_{cJ}が得られている。

[0060] 実施例2

R-T-B系焼結磁石の組成が表3に示す試料No. 5~26の組成となるように配合する以外は実施例1と同様の方法でR-T-B系焼結磁石を製作した。

[0061] [表3]

No.	R-T-B系焼結磁石の組成(質量%)														式(1)	式(2)	
	TRE	Nd	Pr	Dy	B	Co	Al	Cu	Ga	Ti	Fe	O	N	C			
5	32.79	16.34	5.41	11.04	0.91	0.91	0.20	0.23	0.45	0.12	64.39	0.42	0.01	0.07	○	○	比較例
6	32.24	22.78	7.62	1.84	0.91	0.91	0.20	0.23	0.45	0.11	64.95	0.41	0.01	0.07	○	○	比較例
7	30.99	20.96	6.95	3.08	0.93	0.90	0.14	0.20	0.43	0.11	66.30	0.09	0.04	0.09	○	○	本発明
8	32.30	22.12	7.24	2.94	0.92	0.91	0.20	0.23	0.45	0.12	64.87	0.41	0.01	0.07	○	○	本発明
9	32.20	22.34	7.44	2.42	0.91	0.91	0.20	0.23	0.45	0.10	65.00	0.41	0.01	0.07	○	○	本発明
10	32.56	20.60	6.88	5.08	0.97	0.91	0.21	0.24	0.45	0.12	64.54	0.42	0.01	0.08	×	○	比較例
11	32.73	20.64	6.88	5.21	0.95	0.92	0.20	0.20	0.44	0.10	64.46	0.41	0.01	0.07	×	○	比較例
12	32.59	20.63	6.88	5.09	0.92	0.91	0.21	0.24	0.74	0.1	64.28	0.41	0.01	0.07	○	○	比較例
13	32.72	20.70	6.89	5.13	0.92	0.92	0.21	0.23	0.16	0.12	64.73	0.40	0.01	0.07	○	×	比較例
14	32.66	20.68	6.89	5.10	0.91	0.91	0.22	0.04	0.42	0.12	64.72	0.44	0.01	0.06	○	○	比較例
15	32.61	20.62	6.82	5.17	0.90	0.92	0.20	0.20	0.24	0.11	64.82	0.41	0.01	0.07	○	×	比較例
16	32.87	20.80	6.94	5.13	0.87	0.91	0.20	0.23	0.45	0.11	64.36	0.41	0.01	0.07	○	×	比較例
17	32.57	20.60	6.82	5.15	0.93	0.91	0.21	0.23	0.48	0.19	64.49	0.41	0.01	0.07	○	○	本発明
18	32.81	20.69	6.87	5.24	0.92	0.92	0.20	0.20	0.42	0.13	64.40	0.41	0.01	0.07	○	○	本発明
19	32.64	20.65	6.88	5.10	0.91	0.92	0.21	0.24	0.60	0.12	64.38	0.41	0.01	0.07	○	○	本発明
20	32.70	20.70	6.89	5.11	0.89	0.91	0.20	0.23	0.45	0.10	64.52	0.40	0.01	0.07	○	○	本発明
21	32.69	20.70	6.89	5.10	0.90	0.91	0.20	0.23	0.36	0.10	64.61	0.40	0.01	0.07	○	○	本発明
22	32.69	20.70	6.89	5.10	0.89	0.91	0.20	0.23	0.25	0.10	64.73	0.40	0.01	0.07	○	×	比較例
23	32.46	19.50	6.54	6.43	0.96	0.91	0.21	0.23	0.45	0.16	64.63	0.42	0.01	0.07	○	○	比較例
24	32.69	19.57	6.64	6.48	0.94	0.91	0.20	0.23	0.50	0.24	64.29	0.39	0.01	0.08	○	○	比較例
25	32.80	19.70	6.64	6.46	0.88	0.91	0.21	0.23	0.49	0.10	64.39	0.42	0.01	0.07	○	○	比較例
26	32.55	19.56	6.56	6.44	0.91	0.91	0.20	0.23	0.45	0.10	64.65	0.41	0.01	0.07	○	○	本発明

[0062] 得られたR-T-B系焼結磁石を実施例1と同様に加工した後、実施例1と同様な方法により測定し、磁気特性を求めた。その結果を表4に示す。

[0063] [表4]

No.	B_r (T)	H_{cJ} (kA/m)	H_k (kA/m)	H_k/H_{cJ}	
5	1.055	3152	2422	0.768	比較例
6	1.304	1645	1572	0.956	比較例
7	1.311	1931	1785	0.925	本発明
8	1.292	1822	1684	0.924	本発明
9	1.293	1753	1663	0.949	本発明
10	1.226	2082	1973	0.948	比較例
11	1.212	2028	1912	0.943	比較例
12	1.174	2188	2016	0.921	比較例
13	1.234	2038	1767	0.867	比較例
14	1.187	2065	1884	0.912	比較例
15	1.202	2174	1924	0.885	比較例
16	1.204	2019	1785	0.884	比較例
17	1.190	2213	2020	0.913	本発明
18	1.217	2206	2016	0.914	本発明
19	1.200	2191	2012	0.918	本発明
20	1.206	2154	1978	0.918	本発明
21	1.206	2100	1978	0.942	本発明
22	1.208	1997	1780	0.891	比較例
23	1.184	2227	2087	0.937	比較例
24	1.162	2378	2204	0.927	比較例
25	1.172	2191	1927	0.880	比較例
26	1.178	2404	2203	0.917	本発明

[0064] 表4に示すように、RHの含有量がほぼ同じ(Dy: 5.1~5.25%程度)である試料No. 10~22を比較すると、本発明である試料No. 17~21は、 B_r 1.190T以上且つ、 H_{cJ} 2100kA/m以上且つ、 H_k/H_{cJ} 0.913以上の高い磁気特性が得られている。これに対し、B(試料No. 10、16)、Ga(試料No. 12、13、15、22)、Cu(試料No. 14)、式(1)(試料No. 10、11)、式(2)(試料No. 13、15、16)が本発明の範囲外である試料No. 10~16及び22は、 B_r 1.190T以上且つ、 H_{cJ} 2100kA/m以上且つ、 H_k/H_{cJ} 0.913以上の高い磁気特性が得られていない。なお、Gaの含有量が0.11質量%異なる以外はほぼ同じ組成である試料No. 21と22から明らかな様に、Gaの含有量が0.3質量%未満であると高い H_{cJ} を得ることができない。さらに、RHの含有量がほぼ同じ(Dy: 6.5%程度

)である試料No. 23～26も同様に、本発明である試料No. 26は、 B_r 1.178 T以上且つ、 H_{cJ} 2404 kA/m以上且つ、 H_k/H_{cJ} 0.917以上と、比較例サンプルである試料No. 23～25と比べて高い磁気特性が得られている。

[0065] 実施例3

表5に示す主合金粉末および添加合金粉末の組成となるように各元素を秤量し、ストリップキャスト法により合金を作製した。得られた各合金を水素粉砕法により粗粉砕し粗粉砕粉末を得た。得られた粗粉砕粉末に水素加圧雰囲気中で水素脆化させた後、550℃まで真空中で加熱、冷却する脱水素処理を施し、粗粉砕粉を得た。得られた添加合金の粗粉砕粉末と主合金の粗粉砕粉末を表6に示す条件でV型混合機に投入して混合し、混合合金粉末を得た。例えば、表6の試料No. 30は、表5のA1合金粉末（主合金粉末）とB1合金粉末（添加合金粉末）を混合した混合合金粉末を用いてR-T-B系焼結磁石を作製したものであり、混合合金粉末における添加合金粉末の混合量は、混合合金粉末100質量%のうち5質量%である。試料No. 31～33も同様に表6に示す混合合金粉末の組合せおよび添加合金粉末の混合量にて作製した。得られた混合合金粉末に潤滑剤としてステアリン酸亜鉛を粗粉砕粉100質量%に対して0.04質量%添加、混合した後、気流式粉砕機（ジェットミル装置）を用いて、窒素気流中で乾式粉砕し、粒径D50が4 μmの微粉砕粉となした混合合金粉末を得た。得られた混合合金粉末を実施例1と同じ条件で成形、焼結を行った。得られたR-T-B系焼結磁石の成分の分析結果を表6に示す。なお、表6における各成分は実施例1と同様の方法で測定した。また、本発明の式（4）を満足している場合は「○」と表5に記載している。

[0066]

[表5]

合金粉末	合金の種類	合金粉末の組成(質量%)											式(4)
		TRE	Nd	Pr	Dy	B	Co	Al	Cu	Ga	Ti	Fe	
A1	主合金粉末	31.80	19.76	6.57	5.48	0.93	0.89	0.23	0.22	0.13	0.00	65.80	-
A2	主合金粉末	31.70	19.70	6.54	5.47	0.90	0.90	0.23	0.22	0.13	0.00	65.93	-
A3	主合金粉末	32.02	19.90	6.65	5.47	0.96	0.91	0.10	0.21	0.12	0.14	65.55	-
A4	主合金粉末	32.05	19.90	6.67	5.48	0.89	0.92	0.10	0.21	0.13	0.14	65.57	-
B1	添加合金粉末	61.63	46.34	15.28	0.01	0.38	0.90	0.12	0.24	7.34	3.15	26.25	○
B2	添加合金粉末	56.74	42.80	13.91	0.03	0.48	0.88	0.19	0.21	6.82	2.40	32.29	○
B3	添加合金粉末	56.31	42.55	13.75	0.01	0.50	0.87	0.20	0.17	6.91	0.00	35.06	○

[0067] [表6]

No.	R-T-B系焼結磁石の組成(質量%)														混合合金粉末	添加合金粉末の混合量(質量%)
	TRE	Nd	Pr	Dy	B	Co	Al	Cu	Ga	Ti	Fe	O	N	C		
30	32.65	20.62	6.81	5.22	0.91	0.89	0.21	0.22	0.46	0.16	64.49	0.41	0.02	0.08	A1+B1	5%
31	32.67	20.64	6.82	5.21	0.89	0.89	0.21	0.22	0.46	0.14	64.52	0.42	0.02	0.07	A2+B1	5%
32	32.90	20.82	6.90	5.19	0.91	0.86	0.23	0.25	0.45	0.11	64.28	0.33	0.01	0.07	A1+B2	5%
33	32.87	20.74	6.90	5.23	0.91	0.92	0.11	0.21	0.42	0.13	64.43	0.41	0.01	0.07	A3+A4+B3	5%

[0068] 得られたR-T-B系焼結磁石を実施例1と同様に加工した後、実施例1と同様な方法により測定し、磁気特性を求めた。その結果を表7に示す。

[0069] [表7]

No.	B_r (T)	H_{cJ} (kA/m)	H_k (kA/m)	H_k/H_{cJ}	
30	1.204	2249	2095	0.932	本発明
31	1.215	2191	2018	0.921	本発明
32	1.218	2226	2059	0.925	本発明
33	1.211	2208	2063	0.935	本発明

[0070] 表7に示すように、本発明の主合金粉末と添加合金粉末を用いてR-T-B系焼結磁石を作製した試料No. 30~33は、ほぼ同じ組成で単合金から作製した実施例2の試料No. 18 (No. 30、32、33とほぼ同じ組成)、No. 20 (No. 31とほぼ同じ組成)と比較していずれも高い H_{cJ} および H_k/H_{cJ} が得られている。また、試料No. 30 (Ti: 0.16質量%)よりも試料No. 31~33 (Ti: 0.11質量%~0.14質量%)の方が高い B_r が得られている。そのため、Tiの含有量は、0.15質量%未満が好ましい。

[0071] 実施例4

R-T-B系焼結磁石の組成が表8に示す試料No. 34～40の組成となるように配合する以外は実施例1と同様の方法でR-T-B系焼結磁石を作製した。

[0072] [表8]

No.	R-T-B系焼結磁石の組成(質量%)																式	式	
	TRE	Nd	Pr	Dy	B	Co	Al	Cu	Ga	Ti	Nb	Zr	Fe	O	N	C	(1)	(2)	
34	32.53	20.54	6.92	5.07	0.93	0.85	0.19	0.16	0.41	0.13	0.10	0.00	64.70	0.41	0.01	0.07	○	○	本発明
35	32.65	20.62	6.97	5.07	0.92	0.85	0.19	0.16	0.41	0.12	0.00	0.10	64.61	0.41	0.01	0.07	○	○	本発明
36	32.40	20.46	6.88	5.06	0.91	0.88	0.19	0.15	0.45	0.10	0.00	0.00	64.92	0.41	0.01	0.07	○	○	本発明
37	32.41	20.46	6.89	5.06	0.91	0.88	0.19	0.15	0.46	0.12	0.00	0.00	64.88	0.40	0.01	0.07	○	○	本発明
38	32.49	20.52	6.92	5.06	0.92	0.88	0.19	0.16	0.45	0.15	0.00	0.00	64.76	0.41	0.01	0.07	○	○	本発明
39	32.45	20.48	6.91	5.06	0.92	0.88	0.19	0.16	0.47	0.17	0.00	0.00	64.77	0.42	0.01	0.07	○	○	本発明
40	32.41	20.49	6.88	5.04	0.91	0.88	0.19	0.48	0.38	0.12	0.00	0.00	64.63	0.40	0.01	0.08	○	○	比較例

[0073] 得られたR-T-B系焼結磁石を実施例1と同様に加工した後、実施例1と同様な方法により測定し、磁気特性を求めた。その結果を表9に示す。

[0074] [表9]

No.	B _r (T)	H _{cJ} (kA/m)	H _k (kA/m)	H _k /H _{cJ}	
34	1.205	2134	2001	0.938	本発明
35	1.202	2179	2045	0.939	本発明
36	1.212	2181	2004	0.919	本発明
37	1.209	2183	2005	0.918	本発明
38	1.206	2154	1979	0.919	本発明
39	1.198	2145	1972	0.919	本発明
40	1.188	1945	1760	0.905	比較例

[0075] 表9に示す様に、Nb及びZrを含有（試料No. 34及び35）した場合においても、B_r 1.190T以上且つ、H_{cJ} 2100kA/m以上且つ、H_k/H_{cJ} 0.913以上の高い磁気特性が得られている。また、Tiの含有量が異なる以外はほぼ同じ組成である試料No. 36～39から明らかな様に、Tiの含有量が0.1～0.15（試料No. 36～38）の範囲で高いB_rが得られている。そのため、Tiの含有量は、0.1質量%以上0.15質量%未満が好ましい。また、本発明の式（3）（[Ga] ≥ [Cu]）が本発明の範囲外である試料No. 40から明らかな様に、Gaの含有量がCuの含有量よりも少ないと、大幅にH_{cJ}が低下しており、高いH_k/H_{cJ}も得られていない。

[0076] 本出願は、出願日が2015年6月25日である日本国特許出願、特願第2015-127295号を基礎出願とする優先権主張に伴う。特願第2015-127295号は参照することにより本明細書に取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] R (Rは希土類元素のうち少なくとも一種であり、Nd及び重希土類元素Rh (Dy、Tb、GdおよびHoのうち少なくとも一種) を必ず含む) : 27.5～34.0質量%、

Rh : 2～10質量%、

B : 0.89～0.95質量%、

Ti : 0.1～0.2質量%、

Ga : 0.3～0.7質量%、

Cu : 0.07～0.50質量%、

Al : 0.05～0.50質量%、

M (MはNb及び／又はZr) : 0～0.3質量%、

残部T (Tは遷移金属元素でありFeを必ず含む) および不可避免の不純物を含有し、下記式(1)、(2)及び(3)を満足することを特徴とするR-T-B系焼結磁石。

$$[T] - 72.3 ([B] - 0.45 [Ti]) > 0 \quad (1)$$

$$([T] - 72.3 ([B] - 0.45 [Ti])) / 55.85 < 13 [Ga] / 69.72 \quad (2)$$

$$[Ga] \geq [Cu] \quad (3)$$

([T]は質量%で示すTの含有量であり、[B]は質量%で示すBの含有量であり、[Ti]は質量%で示すTiの含有量であり、[Ga]は質量%で示すGaの含有量であり、[Cu]は質量%で示すCuの含有量である)

[請求項2] Ti : 0.1質量%以上0.15質量%未満である請求項1に記載のR-T-B系焼結磁石。

[請求項3] 請求項1又は2に記載のR-T-B系焼結磁石の製造方法であって、

1種以上の主合金粉末と1種以上の添加合金粉末とを準備する工程

と、

前記 1 種以上の添加合金粉末を、混合後の混合合金粉末 100 質量%のうち 0.5 質量%以上 20 質量%以下で混合し、前記 1 種以上の主合金粉末と前記 1 種以上の添加合金粉末との混合合金粉末を得る工程と、

前記混合合金粉末を成形し成形体を得る成形工程と、

前記成形体を焼結し焼結体を得る焼結工程と、

前記焼結体に熱処理を施す熱処理工程と、

を含み、

前記 1 種以上の主合金粉末は、

R : 27.5 ~ 34.0 質量%、

RH : 2 ~ 10 質量%、

B : 0.89 ~ 0.97 質量%、

Ti : 0 ~ 0.2 質量% (1 種以上の添加合金粉末における Ti が 0 質量%の時は 0 質量%を除く)、

Ga : 0 ~ 0.4 質量%、

Cu : 0.07 ~ 0.50 質量%、

Al : 0.05 ~ 0.50 質量%、

残部 T および不可避免的不純物を含有する組成を有し、

前記 1 種以上の添加合金粉末は、

R1 (R1 は重希土類元素 RH 以外の希土類元素のうち少なくとも一種であり、Nd を必ず含む) : 32 ~ 66 質量%、

B : 0.3 ~ 0.9 質量%、

Ti : 0 ~ 4 質量% (1 種以上の主合金粉末における Ti が 0 質量%の時は 0 質量%を除く)、

Ga : 0.7 ~ 1.2 質量%、

Cu : 0 ~ 4 質量%、

Al : 0 ~ 1.0 質量%、

残部 T および不可避免の不純物を含有し下記式 (4) を満足する組成を有する、

ことを特徴とする R-T-B 系焼結磁石の製造方法。

$$[T] \leq 72.4 [B] \quad (4)$$

[請求項4] 前記 1 種以上の主合金粉末はストリップキャスト法を用いて得られたものであることを特徴とする請求項 3 に記載の R-T-B 系焼結磁石の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068115

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F1/057(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F3/00(2006.01)i, C22C33/02(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, H01F1/08(2006.01)i, H01F41/02(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)

H01F1/057, B22F1/00, B22F3/00, C22C33/02, C22C38/00, H01F1/08, H01F41/02

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2013/054854 A1 (TDK Corp.), 18 April 2013 (18.04.2013), paragraphs [0102] to [0112] & US 2014/0308152 A1 paragraphs [0107] to [0122]; tables 1, 2 & JP 2013-854854 A & JP 5880569 B & JP 2013-854842 A & JP 2013-854847 A & US 2014/0247100 A1 & US 2014/0286815 A1 & US 2014/0286816 A1 & WO 2013/054845 A1 & WO 2013/054847 A1 & WO 2013/054842 A1 & DE 112012004298 T & DE 112012004275 T & DE 112012004260 T & DE 112012004288 T & CN 103875045 A & CN 103858185 A & CN 103875046 A & CN 103890867 A	1-4

☒ 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
23 August 2016 (23.08.16)

Date of mailing of the international search report
06 September 2016 (06.09.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068115

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 2008-264875 A (Grirem Advanced Materials Co., Ltd.), 06 November 2008 (06.11.2008), paragraphs [0077] to [0088] & CN 101256859 A	1-4
A	WO 2009/122709 A1 (Hitachi Metals, Ltd.), 08 October 2009 (08.10.2009), paragraphs [0111] to [0124] & EP 2273513 A1 paragraphs [0111] to [0124] & JP 5477282 B & US 2011/0025440 A1 & CN 101981634 A	1-4
A	WO 2010/113371 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 07 October 2010 (07.10.2010), paragraphs [0020], [0033], [0034] & EP 2415541 A1 paragraphs [0020], [0033], [0034] & JP 2011-21269 A & US 2012/0091844 A1 & CN 102365142 A	1-4
A	WO 2015/020181 A1 (TDK Corp.), 12 February 2015 (12.02.2015), paragraphs [0087] to [0096] & US 2016/0163434 A1 paragraphs [0120] to [0127] & DE 112014003674 T & CN 105453196 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01F1/057(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F3/00(2006.01)i, C22C33/02(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, H01F1/08(2006.01)i, H01F41/02(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（IPC））

Int.Cl. H01F1/057, B22F1/00, B22F3/00, C22C33/02, C22C38/00, H01F1/08, H01F41/02

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 2013/054854 A1（TDK株式会社）2013.04.18, 段落0102-0112 & US 2014/0308152 A1, 段落0107-0122, 表1, 表2 & JP 2013-854854 A & JP 5880569 B & JP 2013-854842 A & JP 2013-854847 A & US 2014/0247100 A1 & US 2014/0286815 A1 & US 2014/0286816 A1 & WO 2013/054845 A1 & WO 2013/054847 A1 & WO 2013/054842 A1 & DE 112012004298 T & DE 112012004275 T & DE 112012004260 T & DE 112012004288 T & CN 103875045 A & CN 103858185 A & CN 103875046 A & CN 103890867 A	1-4

☑ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

23.08.2016

国際調査報告の発送日

06.09.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

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）

池田 安希子

5D

4175

電話番号 03-3581-1101 内線 3551

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 2008-264875 A (有研稀土新材料股▲ふん▼有限公司) 2008.11.06, 段落0077-0088 & CN 101256859 A	1-4
A	WO 2009/122709 A1 (日立金属株式会社) 2009.10.08, 段落0111 -0124 & EP 2273513 A1, 段落0111-0124 & JP 5477282 B & US 2011/0025440 A1 & CN 101981634 A	1-4
A	WO 2010/113371 A1 (昭和電工株式会社) 2010.10.07, 段落0020, 0033, 0034 & EP 2415541 A1, 段落0020, 0033, 0034 & JP 2011-21269 A & US 2012/0091844 A1 & CN 102365142 A	1-4
A	WO 2015/020181 A1 (TDK株式会社) 2015.02.12, 段落0087- 0096 & US 2016/0163434 A1, 段落0120-0127 & DE 112014003674 T & CN 105453196 A	1-4