

(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8月25日(25.08.2016)



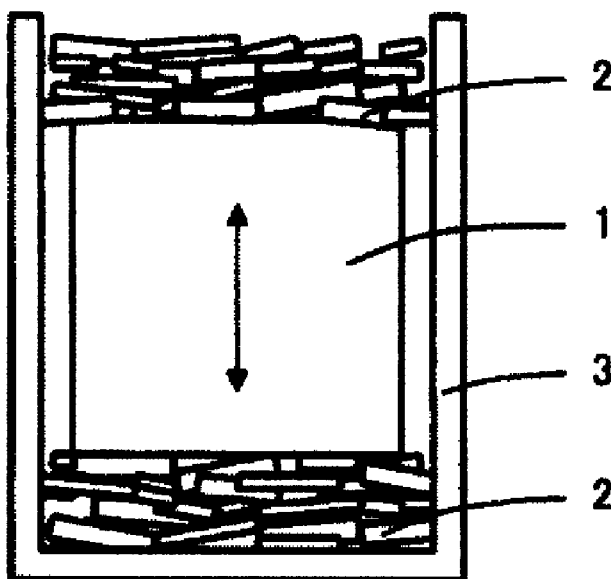
(10) 国際公開番号

WO 2016/133080 A1

- (51) 国際特許分類:
H01F 41/02 (2006.01) C22C 38/00 (2006.01)
C22C 28/00 (2006.01) H01F 1/057 (2006.01)
C22C 33/02 (2006.01) H01F 1/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/054422
- (22) 国際出願日: 2016年2月16日(16.02.2016)
- (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 2015-029205 2015年2月18日(18.02.2015) 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70号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 西内 武司(NISHIUCHI Takeshi); 〒6180013 大阪府三島郡島本町江川2-15-17 日立金属株式会社磁性材料研究所内 Osaka (JP). 重本 恭孝(SHIGEMOTO Yasutaka); 〒6180013 大阪府三島郡島本町江川2-15-17 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2-15-17 日立金属株式会社磁性材料研究所内 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: METHOD FOR MANUFACTURING R-T-B SINTERED MAGNET

(54) 発明の名称: R-T-B系焼結磁石の製造方法



(57) Abstract: [Problem] To provide a method for manufacturing an R-T-B sintered magnet in which the thickness can be increased up to the grain boundary between two particles in the magnet, the R-T-B sintered magnet having high coercive force even without the use of rare-earth elements and without a significant adverse effect on the coercive force improvement effect even from surface grinding. [Solution] A method including: a step for preparing an R1-T1-A-X alloy sintered compact (where: R1 is primarily Nd; T1 is primarily Fe; A is at least one of Ga, Ti, Zr, Hf, V, Nb, and Mo; and X is primarily B) primarily characterized in that the molar ratio of Ti/(X-2A) is 13 or greater; a step for preparing an R2-Ga-Cu alloy (where R2 is 65-95 mol% of primarily Pr and/or Nd, and the molar ratio of Cu/(Ga+Cu) is 0.1-0.9); and a step for bringing at least a portion of the R2-Ga-Cu alloy into contact with at least a portion of the surface of the R1-T1-A-X alloy sintered compact, and performing a heat treatment at a temperature of 450-600°C.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/133080 A1



【課題】磁石内部の二粒子粒界まで厚くすることができ、表面研削によっても保磁力向上効果が大きく損なわれることがない、重希土類元素を用いずとも高い保磁力を有するR-T-B系焼結磁石の製造方法の提供。【解決手段】Ti/(X-2A)のmol比が1.3以上であることを主たる特徴とするR₁-T₁-A-X（R₁は主としてNd、T₁は主としてFe、AはGa、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Moのうち少なくとも一種、Xは主としてB）系合金焼結体を準備する工程、R₂-Ga-Cu（R₂は主としてPrおよび/またはNdであり65mol%以上95mol%以下、Cu/(Ga+Cu)がmol比で0.1以上0.9以下）系合金を準備する工程、R₁-T₁-A-X系合金焼結体表面の少なくとも一部にR₂-Ga-Cu系合金の少なくとも一部を接触させ、450℃～600℃の温度で熱処理する工程を含む。

明 細 書

発明の名称： R－T－B系焼結磁石の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、R－T－B系焼結磁石の製造方法に関する。

背景技術

[0002] R－T－B系焼結磁石（Rは希土類元素のうちの少なくとも一種でありNdを必ず含む、Tは遷移金属元素のうち少なくとも一種でありFeを必ず含む。Bは硼素である。）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や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 $R_2T_{14}B$ 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（以下、単に「粒界」という場合がある）とから構成されている。主相である $R_2T_{14}B$ 化合物は高い磁化を持つ強磁性相でありR－T－B系焼結磁石の特性の根幹をなしている。

[0004] 高温では、R－T－B系焼結磁石の保磁力 H_c （以下、単に「保磁力」または「 H_c 」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R－T－B系焼結磁石では、高温下でも高い H_c を有する、すなわち室温においてより高い H_c 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 $R_2T_{14}B$ 化合物中のRに含まれる軽希土類元素（主としてNdおよび／またはPr）の一部を重希土類元素（主としてDyおよび／またはTb）で置換すると H_c が向上することが知られている。重希土類元素の置換量の増加に伴い H_c は向上する。

[0006] しかし、 $R_2T_{14}B$ 化合物中の軽希土類元素RLを重希土類元素で置換するとR－T－B系焼結磁石の H_c 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、重希土類元素、特にD

y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、ユーザーから重希土類元素をできるだけ使用することなくB_rを低下させずに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、特定組成の焼結体表面に、特定組成からなり金属間化合物相を70体積%以上含むR_{1j}-M_{1j}合金（15<j≤99）を存在させた状態で、当該焼結体の焼結温度以下の温度で真空又は不活性ガス中において1分から30時間熱処理を施すことが開示されている。上記合金に含まれるR₁及びM₁の1種又は2種以上の元素を上記焼結体の内部の粒界部および／または焼結体主相内の粒界部近傍に拡散する。特許文献1には具体的な実施例として、Nd₁₆Fe_{ba1}Co_{1.0}B_{5.3}の焼結体基材にNdAl₂相を含むNd₃₃Al₆₇合金やNd(Fe, Co, Al)₂相などを含むNd₃₅Fe₂₅Co₂₀Al₂₀合金を接触させて、800℃、1時間で拡散熱処理することが開示されている。

[0008] 特許文献2には、Nd-Fe-B系焼結体とPrを含む供給源とを容器内に配置して加熱することにより、Prを磁石内部に供給する方法が開示されている。特許文献2の方法において、条件を適正化することにより、主相結晶粒内へのPrの導入を抑制しながら粒界にのみPrを偏在させることができ、室温のみならず、高温（例えば140℃）での保磁力も改善できることが開示されている。特許文献2には具体的な実施例として、適正量のPrメタル粉末を用いて、660℃～760℃で加熱することが開示されている。

[0009] 特許文献3には、特定の蒸気圧を有するM元素（具体的にはGa、Mn、In）を含み、融点が800℃以下となるRE-M合金をRE-T-B系焼結体に接触させ、M元素の蒸気圧曲線の50～200℃高い温度で熱処理することが開示されている。この熱処理により、RE-M合金の融液からRE元素が成形体内に拡散浸透する。特許文献3には、M元素が処理中に蒸発することにより磁石内部への導入が抑制され、RE元素のみを効率的に導入されることが示されている。特許文献3には具体的な実施例として、Nd-2

O a t % G a を用いて 8 5 0 ° C で 1 5 時間熱処理することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開 2 0 0 8 - 2 6 3 1 7 9 公報

特許文献2：特開 2 0 1 4 - 1 1 2 6 2 4 公報

特許文献3：特開 2 0 1 4 - 0 8 6 5 2 9 公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 特許文献 1 ～ 3 に記載されている方法は、重希土類元素を全く用いずに R - T - B 系焼結磁石を高保磁力化できる点で注目値する。しかし、いずれも高保磁力化されるのは磁石表面近傍のみであり、磁石内部の保磁力はほとんど向上していない。特許文献 3 に記載されているように、磁石表面から磁石内部に向かって粒界（特に二つの主相の間に存在する粒界、以下、「二粒子粒界」という場合がある）の厚みが急激に薄くなっており、磁石表面近傍と磁石内部とで保磁力が大きく異なっていると考えられる。一般的な磁石の製造工程において磁石寸法調整のために行われる表面研削などによって、その高保磁力化した部分が除去されてしまうと、保磁力向上効果が大きく損なわれるという問題がある。

[0012] 本発明の様々な実施形態は、磁石表面近傍のみならず、磁石内部の二粒子粒界も厚くすることができ、磁石寸法調整のための表面研削によっても保磁力向上効果が大きく損なわれることがない、重希土類元素を用いずとも高い保磁力を有する R - T - B 系焼結磁石の製造方法の提供する。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明の R - T - B 系焼結磁石の製造方法は、R - T - B（R は希土類元素のうち少なくとも一種であり N d を必ず含み、T は遷移金属元素のうち少なくとも一種であり F e を必ず含み、B の一部を C で置換することができる

) 系焼結磁石の製造方法であって、

$R1-T1-A-X$ ($R1$ は希土類元素のうち少なくとも一種であり Nd を必ず含み、 $27\text{ mass}\%$ 以上 $35\text{ mass}\%$ 以下であり、 $T1$ は Fe または Fe と M であり、 M は Ga 、 Al 、 Si 、 Cr 、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ge 、 Ag から選択される一種以上であり、 A は Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Nb 、 Mo のうち少なくとも一種であり、 $[T1] / ([X] - 2[A])$ の mol 比が 13.0 以上であり、 X は B であり B の一部を C で置換することができる)系合金焼結体を準備する工程と、

$R2-Ga-Cu$ ($R2$ は希土類元素のうち少なくとも一種であり Pr および/または Nd を必ず含み、 $65\text{ mol}\%$ 以上 $95\text{ mol}\%$ 以下であり、 $[Cu] / ([Ga] + [Cu])$ が mol 比で 0.1 以上 0.9 以下である)系合金を準備する工程と、

前記 $R1-T1-A-X$ 系合金焼結体表面の少なくとも一部に、前記 $R2-Ga-Cu$ 系合金の少なくとも一部を接触させ、真空又は不活性ガス雰囲気中、 450°C 以上 600°C 以下の温度で熱処理する工程と、を含む。

[0014] ある実施形態において、前記 $R1-T1-A-X$ の $T1$ が Fe と M であり、 M は Al 、 Si 、 Cr 、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ge 、 Ag からなる群から選択される一種以上である。

[0015] ある実施形態において、 $R1-T1-A-X$ 系合金焼結体における $[T1] / ([X] - 2[A])$ の mol 比が 14.0 以上である。

[0016] ある実施形態において、 $R1-T1-A-X$ 系合金焼結体における $[T1] / [X]$ の mol 比が 14 未満であることを特徴とする。

[0017] ある実施形態において、 $R1-T1-A-X$ 系合金焼結体中の重希土類元素が $1\text{ mass}\%$ 以下であることを特徴とする。

[0018] ある実施形態において、 $R1-T1-A-X$ 系合金焼結体が原料合金を $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下に粉碎した後、磁界中で成形、焼結を行うことにより準備されたものであることを特徴とする。

[0019] ある実施形態において、 $R2-Ga-Cu$ 系合金中に重希土類元素を含有

しないことを特徴とする。

[0020] ある実施形態において、 $R_2-Ga-Cu$ 系合金中の R_2 の50mol%以上がPrであることを特徴とする。

[0021] ある実施形態において、前記熱処理工程において、 R_1-T_1-A-X 系合金焼結体中の $R_{1.2}T_{1.4}X$ 相と $R_2-Ga-Cu$ 系合金中から生成した液相とが反応することにより、焼結磁石内部の少なくとも一部に $R_6T_{1.3}Z$ 相（ZはGaおよび／またはCuを必ず含む）を生成させることを特徴とする。

[0022] ある実施形態において、前記熱処理をする工程における温度は480℃以上540℃以下である。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、磁石表面近傍のみならず、磁石内部の二粒子粒界も厚くすることができ、磁石寸法調整のための表面研削によっても保磁力向上効果が大きく損なわれることがない、重希土類元素を用いずとも高い保磁力を有する $R-T-B$ 系焼結磁石の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]熱処理工程における R_1-T_1-A-X 系合金焼結体と $R_2-Ga-Cu$ 系合金との配置形態を模式的に示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0025] 特許文献1および2に記載されるような方法では、熱処理に比較的高い温度、典型的には650℃以上の温度が採用されてきた。これは、650℃以上の温度で焼結体の主相間に存在する粒界の一部が溶解し、この領域を拡散パスとして外部から元素が導入されるからであると考えられる。すなわち、焼結体中の液相量を確保する必要があるため、比較的高温での処理が有効であったと考えられる。

[0026] 一方、特許文献3に記載される方法では、Gaなどを用いて拡散源となる希土類合金の融点を下げ、かつ、Gaの蒸気圧を利用して、Gaの焼結体内部への導入を抑制しつつ、希土類元素（特許文献3ではNd）を焼結体内部

へ導入する。これにより、比較的低い熱処理温度でも厚い二粒子粒界を形成することができ、保磁力を向上させることができる。しかしながら、特許文献3の方法では、厚い二粒子粒界が形成されるのは磁石表面近傍のみであり、磁石内部の二粒子粒界は依然として薄いままである。

[0027] 本発明者らは、上記問題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、 $R_1 - T_1 - X$ (R_1 は希土類元素のうち少なくとも一種でありNdを必ず含み、 $27\text{ mass}\%$ 以上 $35\text{ mass}\%$ 以下であり、 T_1 はFeまたはFeとMであり、MはGa、Al、Si、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Agから選択される一種以上であり、XはBでありBの一部をCで置換することができる)系組成に、A元素としてTi、Zr、Hf、V、Nb、Moのうち少なくとも一種を含有させることによってA元素の硼化物(例えば TiB_2 や ZrB_2 など)を形成させ、 X_{eff} (硼化物を形成するために消費される量を除いたX量=主相生成に参与する実質的なX量)を $X - 2A$ ($X - 2 \times A$)としたとき、一般的な $R - T - B$ 系焼結磁石の主相の化学量論組成である $R_2 T_{14} B$ (本発明では $R_{12} - T_{14} - (X - 2A)$)よりも、T (本発明では T_1) がリッチでB (Bの一部をCで置換する場合は $B + C$ 、本発明では $(X - 2A)$) がプアな組成 ($[T] / [B]$ のmol比が1.4以上、本発明では $[T_1] / ([X] - 2[A])$ のモル比が1.4.0以上) の $R_1 - T_1 - A - X$ 系合金焼結体に、特定組成からなり $[Cu] / ([Ga] + [Cu])$ がmol比で0.1以上0.9以下である $R_2 - Ga - Cu$ 系合金を接触させ、比較的低い温度で熱処理する方法を見出した。この方法によれば、前記 $R_2 - Ga - Cu$ 系合金から生成した液相を、焼結体中の粒界を経由して焼結体表面から内部に拡散導入することができる。そして、GaやCuを含む厚い二粒子粒界を焼結体の内部まで容易に形成することができることがわかった。このような構造を形成すると、主相結晶粒間の磁気的な結合が大幅に弱められるため、重希土類元素を用いずとも非常に高い保磁力を有する $R - T - B$ 系焼結磁石が得られる。これらの知見を基に、さらに研究を重ねた結果、前記合金焼結体における $[T_1] /$

($[X] - 2[A]$) の mol 比が 13.0 以上 14.0 未満の範囲であっても、 $[T1] / ([X] - 2[A])$ の mol 比が 14.0 以上の合金焼結体を用いて作製した R-T-B 系焼結磁石に近い高い保磁力を示すことを見出した。

[0028] (1) R1-T1-A-X 系合金焼結体を準備する工程

R1-T1-A-X 系合金焼結体（以下、単に「焼結体」という場合がある）を準備する工程において、焼結体の組成は、R1 は希土類元素のうち少なくとも一種であり Nd を必ず含み、27 mass % 以上 35 mass % 以下であり、T1 は Fe または Fe と M であり、M は Ga、Al、Si、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Ag から選択される一種以上であり、 $[T1] / ([X] - 2[A])$ の mol 比が 13.0 以上（好ましくは 14 以上）であり、X は B であり B の一部を C で置換することができる。

[0029] R1 は希土類元素のうち少なくとも一種であり Nd を必ず含む。Nd 以外の希土類元素としては例えば Pr が挙げられる。さらに R-T-B 系焼結磁石の保磁力を向上させるために一般的に用いられる Dy、Tb、Gd、Ho などの重希土類元素を少量含有してもよい。但し、本発明によれば、前記重希土類元素を多量に用いずとも十分に高い保磁力を得ることができる。そのため、前記重希土類元素の含有量は R1-T1-A-X 系合金焼結体全体の 1 mass % 以下（R1-T1-A-X 系合金焼結体中の重希土類元素が 1 mass % 以下）であることが好ましく、0.5 mass % 以下であることがより好ましく、含有しない（実質的に 0 mass %）ことがさらに好ましい。

[0030] R1 は R1-T1-A-X 系合金焼結体全体の 27 mass % 以上 35 mass % 以下であることが好ましい。R1 が 27 mass % 未満では焼結過程で液相が十分に生成せず、焼結体を十分に緻密化することが困難になる。一方、R1 が 35 mass % を超えても本発明の効果を得ることはできるが、焼結体の製造工程中における合金粉末が非常に活性になり、合金粉末の著しい酸化や発火などを生じることがあるため、35 mass % 以下が好まし

い。R1は28mass%以上33mass%以下であることがより好ましく、28.5mass%以上32mass%以下であることがさらに好ましい。

[0031] T1はFeまたはFeとMであり、MはGa、Al、Si、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Agから選択される一種以上である。すなわち、T1はFeのみ（不可避免の不純物は含む）であってもよいし、FeとMからなってもよい（不可避免の不純物は含む）。T1がFeとMからなる場合、T1全体に対するFe量は80mol%以上であることが好ましい。また、T1がFeとMからなる場合は、Mは、Al、Si、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Agから選択される一種以上であってもよい。

[0032] AはTi、Zr、Hf、V、Nb、Moのうち少なくとも一種である。A元素はX中のB（ボロン）と非常に安定な硼化物を容易に形成し、主相生成に関与する実質的なX量（ $X - 2A$ ）を低下させる。Aの含有量は後述する $[T1] / ([X] - 2[A])$ の関係を満たすように設定すればよい。また、Aは、用いる元素の種類によって異なるが、R1-T1-A-X系合金焼結体全体の0.01mass%以上1.0mass%以下が好ましく、0.05mass%以上0.8mass%以下がより好ましい。

[0033] XはBでありBの一部をC（炭素）で置換することができる。Bの一部をCで置換する場合、焼結体の製造工程中に積極的に添加するものだけでなく、焼結体の製造工程中で用いられる固体または液体の潤滑剤や、湿式成形の場合に用いられる分散媒などに由来して焼結体に残存するものも含まれる。潤滑剤や分散媒などに由来するCは不可避ではあるものの、一定の範囲に制御が可能（添加量や脱炭処理の調整）であるため、それらの量を考慮して、後述する $[T1] / ([X] - 2[A])$ の関係を満たすようにB量や積極的に添加するC量を設定すればよい。焼結体の製造工程中に積極的にCを添加するには、例えば、原料合金を作製する際の原料としてCを添加する（Cが含有された原料合金を作製する）、あるいは、製造工程中の合金粉末（後述するジェットミルなどによる粉砕前の粗粉砕粉または粉砕後の微粉砕粉）

に特定量のカーボンブラックなどのC源（炭素源）を添加するなどが挙げられる。なお、BはX全体に対して80mol%以上であることが好ましく、90mol%以上がより好ましい。また、XはR1-T1-A-X系合金焼結体全体の0.8mass%以上1.3mass%以下が好ましい。Xが0.8mass%未満でも本発明の効果を得ることはできるが、B_rの大幅な低下を招くため好ましくない。一方、Xが1.3mass%を超えると後述する $[T1] / ([X] - 2[A])$ のmol比を13.0以上にするためには多量のAを添加する必要が生じ、その結果B_rの大幅な低下を招くため好ましくない。Xは0.85mass%以上1.1mass%以下であることがより好ましく、0.9mass%以上1.0mass%以下であることがさらに好ましい。

[0034] 前記T1とXとAとは、 $[T1] / ([X] - 2[A])$ のmol比が14以上となるように設定する。X-2Aは、AがX（B）と1：2の硼化物（例えばTiB₂やZrB₂など）を形成する場合の主相形成に關与する実質的なX量である。すなわち、この条件は、一般的なR-T-B系焼結磁石の主相の化学量論組成であるR₂T₁₄B（本発明ではR₁₂-T₁₄-(X-2A)）の $[T] / [B]$ （本発明では $[T1] / ([X] - 2[A])$ ）のモル比（=14）と同等もしくはT（本発明ではT1）がリッチでB（本発明では（X-2A））がプアであることを示している。 $[T1] / ([X] - 2[A])$ のmol比が14未満、すなわち、一般的なR-T-B系焼結磁石の組成（化学量論組成であるR₂T₁₄Bの $[T] / [B]$ （本発明では $[T1] / ([X] - 2[A])$ ）のモル比よりもT（本発明ではT1）がプアでB（本発明では（X-2A））がリッチ）では、最終的に得られるR-T-B系焼結磁石において、磁石表面近傍と磁石内部の二粒子粒界を厚くすることができなくなり、重希土類元素を用いることなく高い保磁力を有するR-T-B系焼結磁石を得ることが困難となると考えていた。しかしながら、さらに研究を重ねた結果、一般的なR-T-B系焼結磁石の主相の化学量論組成であるR₂T₁₄Bの $[T] / [B]$ （本発明では $[T1] / ([X] - 2[A])$ ）

($[X] - 2[A]$) のモル比よりも T がプアで B (本発明では ($X - 2A$)) がリッチであっても、 $[T] / ([X] - 2[A])$ の mol 比が 1.3. 0 以上であれば、1.4 以上の合金焼結体を用いた際に得られる保磁力を超えることはできないものの、それに極めて近い保磁力が得られることを見出した。

[0035] すなわち、 $[T] / ([X] - 2[A])$ の mol 比が 1.4 以上という設定は、X を構成する B と C のうち、A が B と 1 : 2 の硼化物 (例えば TiB_2 や ZrB_2 など) を形成したあと残った B と C が全て主相の形成に使われることを想定したものであるが、一般的に X (特に C) はその全てが主相の形成に使われる訳ではなく粒界相中にも存在する。従って、実際は $[X]$ を若干多め (T がプアで B がリッチ) に設定しても、つまり、 $[T] / ([X] - 2[A])$ の mol 比を 1.3. 0 以上としても、高い保磁力が得られることを見出した。主相と粒界相への X の分配比率を正確に求めることは困難であるが、 $[T] / ([X] - 2[A])$ の mol 比が 1.3. 0 以上を満たしているとき、主相形成に使われている X の mol 比を $[X']$ (このとき前記 $[X'] \leq [X]$ になる) とすると、 $[T] / [X']$ が 1.4 以上となっていると考えられる。 $[T] / ([X] - 2[A])$ の mol 比が 1.3. 0 未満であると、前記 $[T] / [X']$ を 1.4 以上とすることが出来ない恐れがあり、最終的に得られる R-T-B 系焼結磁石において、磁石表面近傍と磁石内部の二粒子粒界を厚くすることができず、重希土類元素を用いることなく高い保磁力を有する R-T-B 系焼結磁石を得ることが困難となる恐れがある。なお、上述したように $[T] / ([X] - 2[A])$ の mol 比は 1.3. 0 以上で高い保磁力が得られるが、さらに高い保磁力を得るため、及び、量産工程で安定的に高い保磁力を得るためには、 $[T] / ([X] - 2[A])$ の mol 比を 1.3. 3 以上とすることがより好ましく、1.4 以上とすることがさらに好ましい。

[0036] R-T-A-X 系合金焼結体において、 $[T] / [X]$ の mol 比は 1.4 未満であることが好ましい。この条件は、R-T-A-X 系合金

焼結体全体のX（主相に含有されるX量（ $X - 2A$ ）+硼化物に含有されるX量）とT1との関係を示す。すなわち、一般的なR-T-B系焼結磁石の主相の化学量論組成である $R_2 T_{14} B$ （本発明では $R_{12} - T_{14} - (X - 2A)$ ）の $[T] / [B]$ （本発明では $[T1] / ([X] - 2[A])$ ）のモル比（=14）に対して、T1がプアでXがリッチであることを示している。 $[T1] / [X]$ のmol比が14以上、すなわち、T1がリッチでXがプアであると、主相比率が低下し、最終的に得られるR-T-B系焼結磁石において、 B_r の大幅な低下を招くため好ましくない。

[0037] R1-T1-A-X系合金焼結体は、Nd-Fe-B系焼結磁石に代表される一般的なR-T-B系焼結磁石の製造方法を用いて準備することができる。一例を挙げると、ストリップキャスト法などで作製された原料合金を、ジェットミルなどを用いて $1\mu m$ 以上 $10\mu m$ 以下に粉碎した後、磁界中で成形し、 $900^\circ C$ 以上 $1100^\circ C$ 以下の温度で焼結することにより準備することができる。なお、得られた焼結体においては保磁力が非常に低くても差し支えない。原料合金の粉碎粒径（気流分散式レーザー回折法による測定で得られる体積中心値 $=D_{50}$ ）が $1\mu m$ 未満では粉碎粉を作製するのが非常に困難であり、生産効率が大幅に低下するため好ましくない。一方、粉碎粒径が $10\mu m$ を超えると最終的に得られるR-T-B系焼結磁石の結晶粒径が大きくなり過ぎ、厚い二粒子粒界が形成されても高い保磁力を得ることが困難となるため好ましくない。

[0038] R1-T1-A-X系合金焼結体は、前記の各条件を満たしていれば、一種類の原料合金（単一原料合金）から作製してもよいし、二種類以上の原料合金を用いてそれらを混合する方法（ブレンド法）によって作製してもよい。A元素は、原料合金に含有されていてもよいし（例えばR1とT1とXと、A元素の金属あるいはA元素を含む合金や化合物とを所要組成に配合後ストリップキャスト法などで原料合金を作製する）、A元素を含まないまたは一部を含む原料合金の粗粉碎粉あるいは微粉碎粉末にA元素の金属の粉末あるいはA元素を含む合金や化合物の粉末を混合してもよい。また、R1-T

1-A-X系焼結体には、O（酸素）、N（窒素）など、原料合金に存在したり製造工程で導入される不可避免の不純物を含んでいてもよい。

[0039] (2) R₂-Ga-Cu系合金を準備する工程

R₂-Ga-Cu系合金を準備する工程において、R₂-Ga-Cu系合金の組成は、R₂は希土類元素のうち少なくとも一種でありPrおよび／またはNdを必ず含み、65mol%以上95mol%以下であり、 $[Cu] / ([Ga] + [Cu])$ がmol比で0.1以上0.9以下である。R₂-Ga-Cu系合金にはGaとCuの両方を必ず含む。GaとCuの両方が含まれないと、最終的に得られるR-T-B系焼結磁石において、磁石表面近傍と磁石内部の二粒子粒界を厚くすることができなくなり、重希土類元素を用いることなく高い保磁力を有するR-T-B系焼結磁石を得ることが困難となる。

[0040] R₂は希土類元素のうち少なくとも一種でありPrおよび／またはNdを必ず含む。このとき、R₂全体の90mol%以上がPrおよび／またはNdであることが好ましく、R₂全体の50mol%以上がPrであることがより好ましく、R₂がPrのみ（不可避免の不純物は含む）であることがさらに好ましい。R₂にはR-T-B系焼結磁石の保磁力を向上させるために一般的に用いられるDy、Tb、Gd、Hoなどの重希土類元素を少量含有してもよい。但し、本発明によれば、前記重希土類元素を多量に用いずとも十分に高い保磁力を得ることができる。そのため、前記重希土類元素の含有量はR₂-Ga-Cu系合金全体の10mass%以下（R₂-Ga-Cu系合金中の重希土類元素が10mass%以下）であることが好ましく、5mass%以下であることがより好ましく、含有しない（実質的に0mass%）ことがさらに好ましい。

[0041] R₂をR₂-Ga-Cu系合金全体の65mol%以上95mol%以下とし、かつ、 $[Cu] / ([Ga] + [Cu])$ がmol比で0.1以上0.9以下を満たすことにより、磁石表面近傍のみならず、磁石内部の二粒子粒界も厚くすることができ、磁石寸法調整のための表面研削によっても保磁

力向上効果が大きく損なわれることがない、重希土類元素を用いずとも高い保磁力を有するR-T-B系焼結磁石を得ることができる。R₂はR₂-Ga-Cu系合金全体の70mol%以上90mol%以下であることがより好ましく、70mol%以上85mol%以下であることがさらに好ましい。また、 $[Cu] / ([Ga] + [Cu])$ がmol比で0.2以上0.8以下を満たすことがより好ましく、0.3以上0.7以下を満たすことがさらに好ましい。

[0042] R₂-Ga-Cu系合金には、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Zn、Ge、Zr、Nb、Mo、Agなどが少量含まれていてもよい。また、Feは少量含まれてもよいし、Feを20質量%以下含有しても本発明の効果を得ることができる。但し、Feの含有量が20質量%を超えると保磁力が低下する恐れがある。また、O（酸素）、N（窒素）、C（炭素）などの不可避的不純物を含んでいてもよい。

[0043] R₂-Ga-Cu系合金は、一般的なR-T-B系焼結磁石の製造方法において採用されている原料合金の作製方法、例えば、金型鑄造法やストリップキャスト法や単ロール超急冷法（メルトスピニング法）やアトマイズ法などを用いて準備することができる。また、R₂-Ga-Cu系合金は、前記によって得られた合金をピンミルなどの公知の粉砕手段によって粉砕されたものであってもよい。

[0044] (3) 熱処理する工程

前記によって準備したR₁-T₁-A-X系合金焼結体の表面の少なくとも一部に、前記によって準備したR₂-Ga-Cu系合金の少なくとも一部を接触させ、真空又は不活性ガス雰囲気中、450℃以上600℃以下の温度で熱処理する。これにより、R₂-Ga-Cu系合金から液相が生成し、その液相が焼結体中の粒界を経由して焼結体表面から内部に拡散導入されて、主相であるR₁₂T₁₁₄(X-2A)相の結晶粒間にGaやCuを含む厚い二粒子粒界を焼結体の内部まで容易に形成することができ、主相結晶粒間の磁気的な結合が大幅に弱められる。そのため、重希土類元素を用いずとも

非常に高い保磁力を有するR-T-B系焼結磁石が得られる。熱処理する温度は、好ましくは、480℃以上540℃以下である。より高い保磁力を有することができる。

[0045] 前記の熱処理する工程において、R1-T1-A-X系合金焼結体の表面の少なくとも一部に、R2-Ga-Cu系合金のみを接触させてもよいし、前記特許文献1～3に示されるような方法、例えば、R2-Ga-Cu系合金の粉末を有機溶媒などに分散させ、これをR1-T1-A-X系合金焼結体表面に塗布するなどの方法を採用してもよい。

[0046] 熱処理は、真空又は不活性ガス雰囲気中、450℃以上600℃以下の温度で保持した後冷却する。450℃以上600℃以下の温度で熱処理を行うことにより、R2-Ga-Cu系合金の少なくとも一部が溶解し、生成した液相が焼結体表面から内部に焼結体中の粒界を経由して拡散導入されて、厚い二粒子粒界を形成させることが可能となる。熱処理温度が450℃未満であると液相が全く生成せず厚い二粒子粒界が得られない。また、600℃を超えても厚い二粒子粒界を形成することが困難となる。熱処理温度は460℃以上570℃以下が好ましく、より好ましくは、480℃以上540℃以下である。なお、600℃を超える温度で熱処理を行った場合に、厚い二粒子粒界を形成することが困難となる理由は今のところ定かではないが、焼結体に導入された液相による主相の溶解や、R6-T13-Z相（Rは希土類元素のうち少なくとも一種でありNdを必ず含み、Tは遷移金属元素のうち少なくとも一種でありFeを必ず含み、ZはGaおよび／またはCuを必ず含む）の生成などの反応速度が何らかの関与をしていると思われる。なお、熱処理時間は5分以上10時間以下が好ましく、10分以上7時間以下がより好ましく、30分以上5時間以下がさらに好ましい。

[0047] 前記の450℃以上600℃以下という熱処理温度は、一般的なR-T-B系焼結磁石の保磁力を向上させるための熱処理とほぼ同じ温度である。従って、450℃以上600℃以下の温度で熱処理した後に、保磁力を向上させるための熱処理は必ずしも必要ではない。また、450℃以上600℃以

下という熱処理温度は、前記特許文献1～3にて行われている拡散熱処理の温度と比較しても非常に低い温度である。これによって、主相結晶粒内部へ $R_2-Ga-Cu$ 系合金成分が拡散されることが抑制される。例えば、 R_2 に Pr のみを用いた場合、 $600^{\circ}C$ を超える熱処理温度では主相結晶粒の最外部に Pr が導入され易くなり、これが、保磁力の温度依存性の低下を招くという問題を生じるが、 $450^{\circ}C$ 以上 $600^{\circ}C$ 以下という熱処理温度ではこのような問題は大幅に抑制される。

[0048] 前記の熱処理する工程によって得られた $R-T-B$ 系焼結磁石は、切断や切削など公知の機械加工を行ったり、耐食性を付与するためのめっきなど、公知の表面処理を行うことができる。

[0049] 主相の結晶粒間に厚い二粒子粒界が形成されて、非常に高い保磁力が得られるメカニズム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。

[0050] 発明者らが詳細に検討した結果、 Cu は熱処理において生成した液相中に存在することで主相と液相の界面エネルギーを低下させ、その結果、二粒子粒界を経由して焼結体表面から内部まで効率的に液相を導入することに寄与し、 Ga は二粒子粒界に導入された液相中に存在することで主相の表面近傍を溶解して厚い二粒子粒界を形成することに寄与していると考えられる。

[0051] さらに、前記の通り、 R_1-T_1-A-X 系合金焼結体の組成を化学量論組成 ($R_{1.2}T_{1.4}(X-2A)$) よりも T_1 がリッチで ($X-2A$) がプアにしておく、すなわち、 $[T_1] / ([X] - 2[A])$ の mol 比を1.3以上とすることで、熱処理により厚い二粒子粒界が容易に得られるようになる。これは、前記の組成域で、 $R_2-Ga-Cu$ 合金から生成した液相が、焼結体の二粒子粒界に浸透し、前記の Ga の効果によって、焼結体中の二粒子粒界近傍の主相が溶解し、これらが $600^{\circ}C$ 以下の非常に低温で容易に $R_6T_{13}Z$ 相 (Z は Ga および／または Cu を必ず含む) を生成して安定化

される。これにより、冷却後も厚い二粒子粒界を維持することができ、非常に高い保磁力の発現につながると考えられる。

[0052] これに対し、 R_1-T_1-A-X 系合金焼結体の組成が化学量論組成 ($R_{1/2} T_{1/4} (X-2A)$) よりも T_1 がプアで ($X-2A$) がリッチであると、厚い二粒子粒界が得られ難くなる。これは、一旦溶解した主相 ($R_{1/2} T_{1/4} (X-2A)$ 相) が再び主相として再析出しやすくなり、これが、粒界が厚くなるのを妨げているからであると考えられる。

[0053] なお、前記の $R_6 T_{13} Z$ 相 ($R_6 T_{13} Z$ 化合物) において、 R は希土類元素のうち少なくとも一種であり Pr および／または Nd を必ず含み、 T は遷移金属元素のうち少なくとも一種であり Fe を必ず含み、 Z は Ga および／または Cu を必ず含む。 $R_6 T_{13} Z$ 化合物は代表的には $Nd_6 Fe_{13} Ga$ 化合物である。また、 $R_6 T_{13} Z$ 化合物は $La_6 Co_{11} Ga_3$ 型結晶構造を有する。 $R_6 T_{13} Z$ 化合物はその状態によっては $R_6 T_{13-\delta} Z_{1+\delta}$ 化合物になっている場合がある。なお、 Z が Ga のみの場合であっても $R-T-B$ 系焼結磁石中に Cu 、 Al および Si が含有される場合、 $R_6 T_{13-\delta} (Ga_{1-x-y-z} Cu_x Al_y Si_z)_{1+\delta}$ になっている場合がある。

実施例

[0054] 本発明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] 実験例 1

[R_1-T_1-A-X 系合金焼結体の準備]

Nd メタル、フェロボロン合金、フェロカーボン合金、電解鉄を用いて (Met はいずれも純度 99% 以上)、焼結体の組成 (Ti と Al と Si と Mn を除く) が表 1 に示す符号 1-A から 1-F の組成となるように配合し、それらの原料を溶解してストリップキャスト法により鑄造し、厚み 0.2 ~ 0.4 mm のフレーク状の原料合金を得た。得られたフレーク状の原料合金を水素粉砕した後、550℃まで真空中で加熱後冷却する脱水素処理を施し粗粉砕粉を得た。次に、得られた粗粉砕粉に、潤滑剤としてステアリン酸亜

鉛を粗粉碎粉 100 mass % に対して 0.04 mass % 添加、混合した後、気流式粉碎機（ジェットミル装置）を用いて、窒素気流中で乾式粉碎し、粒径 D_{50} が 4 μm の微粉碎粉（合金粉末）を得た。なお、粒径 D_{50} は、気流分散法によるレーザー回折法で得られた体積中心値（体積基準メジアン径）である。

[0056] 前記微粉碎粉に、焼結体中の Ti が表 1 に示す符号 1-A から 1-F の組成となるように D_{50} が約 5 μm の TiH₂ 粉末を添加、混合し、さらに、潤滑剤としてステアリン酸亜鉛を微粉碎粉 100 mass % に対して 0.05 mass % 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。

[0057] 得られた成形体を、真空中、1020℃以上1080℃以下（サンプル毎に焼結による緻密化が十分起こる温度を選定）で4時間焼結した後急冷し、R1-T1-A-X系合金焼結体を得た。得られた焼結体の密度は 7.5 Mg/m³ 以上であった。得られた焼結体の成分、ガス分析（C（炭素量））の結果を表 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、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。

表 1 における「 $[T1] / ([X] - 2[A])$ 」は、T1 を構成する各元素（不可避の不純物を含む、本実験例では Al、Si、Mn）に対し、分析値（mass %）をその元素の原子量で除したものを求め、それらの値を合計したもの（a）と、B および C の分析値（mass %）をそれぞれの元素の原子量で除したものを求め、それらの値を合計したもの（b）と、A を構成する各元素（本実験例では Ti）の分析値（mass %）をそれぞれの元素の原子量で除したものを求め、それらの値を合計したもの（c）を用いて求めた T1 と $(X - 2A)$ との比 $(a / (b - 2 \times c))$ である。以下の全ての表も同様である。なお、表 1 の各組成を合計しても 100 mass % にはならない。これは、前記の通り、各成分によって分析方法が異なるため

、さらには、表 1 に挙げた成分以外の成分（例えば O（酸素）や N（窒素）など）が存在するためである。その他の表についても同様である。

[0058] [表1]

符号	R1-T1-A-X系合金焼結体組成(mass%)									R1 (mass%)	[T1]/ ([X]-2[A])	[T1]/[X]
	R1		T1				A	X				
	Nd	Pr	Fe	Al	Si	Mn	Ti	B	C			
1-A	30.7	0.11	67.1	0.03	0.05	0.04	0	0.96	0.09	30.8	12.5	12.5
1-B	30.8	0.11	67.0	0.03	0.05	0.04	0.08	0.96	0.09	30.9	12.9	12.5
1-C	30.8	0.12	66.9	0.04	0.05	0.04	0.14	0.96	0.09	30.9	13.3	12.5
1-D	30.7	0.13	66.8	0.04	0.06	0.04	0.22	0.96	0.08	30.8	14.0	12.7
1-E	30.5	0.11	66.9	0.03	0.05	0.04	0.14	0.98	0.10	30.6	12.9	12.2
1-F	30.5	0.11	66.9	0.04	0.05	0.04	0.24	0.97	0.09	30.6	13.8	12.5

[0059] [R 2 - G a - C u 系合金の準備]

P r メタル、G a メタル、C u メタルを用いて（メタルはいずれも純度 9 9 % 以上）、合金の組成が表 2 に示す符号 1 - a の組成になるように配合し、それらの原料を溶解して、単ロール超急冷法（メルトスピニング法）により、リボンまたはフレーク状の合金を得た。得られた合金を乳鉢を用いてアルゴン雰囲気中で粉砕した後、目開き 4 2 5 μ m の篩を通過させ、R 2 - G a - C u 系合金を準備した。得られた R 2 - G a - C u 系合金の組成を表 2 に示す。

[0060] [表2]

符号	R2-Ga-Cu系合金組成 (mol%)			R2 (mol%)	Cu/(Ga+Cu)
	Pr	Ga	Cu		
1-a	75	12.5	12.5	75	0.5

[0061] [熱処理]

表 1 の符号 1 - A から 1 - F の R 1 - T 1 - A - X 系合金焼結体を切断、切削加工し、2 . 4 m m × 2 . 4 m m × 2 . 4 m m の立方体とした。次に、図 1 に示すように、ニオブ箔により作製した処理容器 3 中に、主に R 1 - T 1 - A - X 系合金焼結体 1 の配向方向（図中の矢印方向）と垂直な面が R 2 - G a - C u 系合金 2 と接触するように、表 2 に示す符号 1 - a の R 2 - G a - C u 系合金を、符号 1 - A から 1 - F の R 1 - T 1 - A - X 系合金焼結体のそれぞれの上下に配置した。

[0062] その後、管状流気炉を用いて、200Paに制御した減圧アルゴン中で、表3に示す熱処理温度で熱処理を行った後、冷却した。熱処理後の各サンプルの表面近傍に存在するR2-Ga-Cu系合金の濃化部を除去するため、表面研削盤を用いて各サンプルを全面を0.2mmずつ切削加工し、2.0mm×2.0mm×2.0mmの立方体状のサンプル（R-T-B系焼結磁石）を得た。

[0063] [サンプル評価]

得られたサンプルを、超伝導コイルを備えた振動試料型磁力計（VSM：東英工業製VSM-5SC-10HF）にセットし、4MA/mまで磁界を付与した後、-4MA/mまで磁界を掃引しながら、焼結体の配向方向の磁気ヒステリシス曲線を測定した。得られたヒステリシス曲線から求めた保磁力（ H_{cJ} ）の値を表3に示す。表3の通り、R1-T1-A-X系合金焼結体における $[T1] / ([X] - 2[A])$ のmol比を13.0以上としたときに高い H_{cJ} が得られていることがわかる。

[0064] [表3]

サンプル No.	作製条件							HcJ (kA/m)	備考
	R1-T1-A-X系合金焼結体組成			R2-Ga-Cu系合金組成			熱処理		
	符号	R1 (mass%)	[T1]/ ([X]-2[A])	符号	R2 (mol%)	[Cu]/ ([Ga]+[Cu])			
1-1	1-A	30.8	12.5	1-a	75	0.5	500℃×4h	870	比較例
1-2	1-B	30.9	12.9	1-a	75	0.5	500℃×4h	1030	比較例
1-3	1-C	30.9	13.3	1-a	75	0.5	500℃×4h	1890	本発明例
1-4	1-D	30.8	14.0	1-a	75	0.5	500℃×4h	2090	本発明例
1-5	1-E	30.6	12.9	1-a	75	0.5	500℃×4h	975	比較例
1-6	1-F	30.6	13.8	1-a	75	0.5	500℃×4h	2015	本発明例

[0065] 表3に示すサンプルのうち、 $[T1] / ([X] - 2[A])$ のmol比が13.0以上である符号1-DのR1-T1-A-X系合金焼結体を用いたサンプルNo. 1-4（本発明例）と $[T1] / ([X] - 2[A])$ のmol比が13.0未満である符号1-AのR1-T1-A-X系合金焼結体を用いたサンプルNo. 1-1（比較例）の断面を走査電子顕微鏡（SEM：日立製作所製S4500）で観察した。その結果、サンプルNo. 1-4（本発明例）では、磁石表面近傍から磁石の中央部まで100nm以上の

厚い二粒子粒界が形成されていた。これに対し、サンプルNo. 1-1（比較例）では、厚い二粒子粒界の形成は磁石表面近傍のみにとどまっていた。さらに、本発明例であるサンプルNo. 1-4の断面をエネルギー分散X線分光（EDX：日立製作所製HITS4800）で分析した結果、磁石中央部の粒界からもGaやCuが検出されるとともに、その一部は含有量から、GaおよびCuを含む、 $R_6T_{13}Z$ 相と解釈された。

[0066] 実験例2

焼結体の組成（TiとAlとSiとMnを除く、Tiは表4に示す焼結体の組成となるように D_{50} が約 $5\mu m$ の TiH_2 粉末として微粉碎粉に添加、混合）が表4に示す符号2-Aの組成となるように配合する以外は実験例1と同様の方法でR1-T1-A-X系合金焼結体を複数個作製した。

[0067] [表4]

符号	R1-T1-A-X系合金焼結体組成(mass%)									R1 (mass%)	[T1]/ ([X]-2[A])	[T1]/[X]
	R1		T1				A	X				
	Nd	Pr	Fe	Al	Si	Mn	Ti	B	C			
2-A	30.7	0.13	66.8	0.04	0.06	0.04	0.22	0.96	0.08	30.8	14.0	12.7

[0068] 合金の組成が表5に示す符号2-aから2-uの組成となるように配合する以外は実験例1と同様の方法でR2-Ga-Cu系合金を作製した。

[0069]

[表5]

符号	R2-Ga-Cu系合金組成 (mol%)				R2 (mol%)	Cu/(Ga+Cu)
	Nd	Pr	Ga	Cu		
2-a	0	100	0	0	100	—
2-b	0	97	1.5	1.5	97	0.5
2-c	0	95	2.5	2.5	95	0.5
2-d	0	90	5	5	90	0.5
2-e	0	85	7.5	7.5	85	0.5
2-f	0	75	12.5	12.5	75	0.5
2-g	0	70	15	15	70	0.5
2-h	0	60	20	20	60	0.5
2-i	0	50	25	25	50	0.5
2-j	0	75	25	0	75	0
2-k	0	75	22.5	2.5	75	0.1
2-l	0	75	20	5	75	0.2
2-m	0	75	17.5	7.5	75	0.3
2-n	0	75	7.5	17.5	75	0.7
2-o	0	75	5	20	75	0.8
2-p	0	75	2.5	22.5	75	0.9
2-q	0	75	0	25	75	1
2-r	18.75	56.25	12.5	12.5	75	0.5
2-s	56.25	18.75	12.5	12.5	75	0.5
2-t	75	0	12.5	12.5	75	0.5
2-u	0	90	1	9	90	0.9

[0070] 複数個の R 1 - T 1 - A - X 系合金焼結体を実験例 1 と同様に加工した後、実験例 1 と同様に符号 2 - a から 2 - u の R 2 - G a - C u 系合金と符号 2 - A の R 1 - T 1 - A X 系合金焼結体とが接触するよう配置し、表 6 に示す熱処理温度とする以外は実験例 1 と同様に熱処理および加工を行い、サンプル (R - T - B 系焼結磁石) を得た。得られたサンプルを実験例 1 と同様な方法により測定し、保磁力 (H_{cJ}) を求めた。その結果を表 6 に示す。なお、表 6 には 500℃での熱処理と 600℃での熱処理のうち保磁力が高かった条件の結果を示している。表 6 の通り、R 2 - G a - C u 系合金の R 2 を 65 mol% 以上 95 mol% 以下、 $[Cu] / ([Ga] + [Cu])$ の mol 比を 0.1 以上 0.9 以下としたときに高い H_{cJ} が得られた。また、R 2 として、Pr が R 2 全体に対して 50 mol% 以上とした場合 (サンプル No. 2-18 と、サンプル No. 2-19 および 2-20 との対比) により高い H_{cJ} が得られ、R 2 を Pr のみ (不純物レベルの他の希土類元素は除く) としたときにさらに高い H_{cJ} が得られ、特に、R 2 - G a - C u 系合金として符号 2 - f (Pr 75 Ga 12.5 Cu 12.5 (mol%))

）を用いた場合に最も高い H_{cJ} が得られた。

[0071] [表6]

サンプル No.	作製条件							HcJ (kA/m)	備考
	R1-T1-A-X系合金焼結体組成			R2-Ga-Cu系合金組成		熱処理			
	符号	R1 (mass%)	[T1] ([X]-2[A])	符号	R2 (mol%)		[Cu] ([Ga]+[Cu])		
2-1	2-A	30.8	14.0	2-a	100	-	500℃×4h	63	比較例
2-2	2-A	30.8	14.0	2-b	97	0.5	500℃×4h	117	比較例
2-3	2-A	30.8	14.0	2-c	95	0.5	500℃×4h	1650	本発明例
2-4	2-A	30.8	14.0	2-d	90	0.5	500℃×4h	2005	本発明例
2-5	2-A	30.8	14.0	2-e	85	0.5	500℃×4h	2045	本発明例
2-6	2-A	30.8	14.0	2-f	75	0.5	500℃×4h	2101	本発明例
2-7	2-A	30.8	14.0	2-g	70	0.5	500℃×4h	2015	本発明例
2-8	2-A	30.8	14.0	2-h	60	0.5	500℃×4h	953	比較例
2-9	2-A	30.8	14.0	2-i	50	0.5	500℃×4h	58	比較例
2-10	2-A	30.8	14.0	2-j	75	0	500℃×4h	1289	比較例
2-11	2-A	30.8	14.0	2-k	75	0.1	500℃×4h	1758	本発明例
2-12	2-A	30.8	14.0	2-l	75	0.2	500℃×4h	1890	本発明例
2-13	2-A	30.8	14.0	2-m	75	0.3	500℃×4h	2099	本発明例
2-14	2-A	30.8	14.0	2-n	75	0.7	500℃×4h	1983	本発明例
2-15	2-A	30.8	14.0	2-o	75	0.8	500℃×4h	1901	本発明例
2-16	2-A	30.8	14.0	2-p	75	0.9	500℃×4h	1809	本発明例
2-17	2-A	30.8	14.0	2-q	75	1	500℃×4h	851	比較例
2-18	2-A	30.8	14.0	2-r	75	0.5	500℃×4h	2002	本発明例
2-19	2-A	30.8	14.0	2-s	75	0.5	500℃×4h	1860	本発明例
2-20	2-A	30.8	14.0	2-t	75	0.5	500℃×4h	1822	本発明例
2-21	2-A	30.8	14.0	2-u	90	0.9	500℃×4h	1731	本発明例

[0072] 実験例 3

焼結体の組成（TiとAlとSiとMnを除く、Tiは表7に示す焼結体の組成となるように D_{50} が約 $5\mu m$ の TiH_2 粉末として微粉碎粉に添加、混合）が表7に示す符号3-Aの組成となるように配合する以外は実験例1と同様の方法でR1-T1-A-X系合金焼結体を作製した。

[0073] [表7]

符号	R1-T1-A-X系合金焼結体組成(mass%)									R1 (mass%)	[T1]/ ([X]-2[A])	[T1]/[X]
	R1		T1				A	X				
	Nd	Pr	Fe	Al	Si	Mn	Ti	B	C			
3-A	30.7	0.13	66.8	0.04	0.06	0.04	0.22	0.96	0.08	30.8	14.0	12.7

[0074] 合金の組成が表8に示す符号3-aの組成となるように配合する以外は実験例1と同様の方法でR2-Ga-Cu系合金を作製した。

[0075] [表8]

符号	R2-Ga-Cu系合金組成(mol%)				R2 (mol%)	Cu/(Ga+Cu)
	Nd	Pr	Ga	Cu		
3-a	0	75	12.5	12.5	75	0.5

[0076] R1-T1-A-X系合金焼結体を実験例1と同様に加工した後、実験例1と同様に符号3-aのR2-Ga-Cu系合金と符号3-AのR1-T1-A-X系合金焼結体とが接触するよう配置し、表9に示す熱処理温度とする以外は実験例1と同様に熱処理および加工を行い、サンプル(R-T-B系焼結磁石)を得た。得られたサンプルを実験例1と同様な方法により測定し、保磁力(H_{cJ})を求めた。その結果を表9に示す。表9の通り、熱処理温度が450℃以上600℃以下のときに高い H_{cJ} が得られた。

[0077] [表9]

サンプル No.	作製条件							HcJ (kA/m)	備考
	R1-T1-A-X系合金焼結体組成			R2-Ga-Cu系合金組成			熱処理		
	符号	R1 (mass%)	[T1] ([X]-2[A])	符号	R2 (mol%)	[Cu] ([Ga]+[Cu])			
3-1	3-A	30.8	14.0	3-a	75	0.5	400℃×4h	32	比較例
3-2	3-A	30.8	14.0	3-a	75	0.5	450℃×4h	1627	本発明例
3-3	3-A	30.8	14.0	3-a	75	0.5	500℃×4h	2102	本発明例
3-4	3-A	30.8	14.0	3-a	75	0.5	600℃×4h	1731	本発明例
3-5	3-A	30.8	14.0	3-a	75	0.5	700℃×4h	1398	比較例
3-6	3-A	30.8	14.0	3-a	75	0.5	800℃×4h	1121	比較例

[0078] 実験例4

焼結体の組成(AIとSiとMnを除く)が表10に示す符号4-Aから4-Fの組成となるように配合する以外は実験例1と同様の方法でR1-T1-A-X系合金焼結体を作製した。なお、Aの各元素はストリップキャスト法による原料合金作製前の配合時に各元素の金属もしくはFeとの合金で添加した。

[0079] [表10]

符号	R1-T1-A-X系合金焼結体組成(mass%)														R1 (mass%)	[T1]/ ([X]-2[A])	[T1]/[X]
	R1		T1				A						X				
	Nd	Pr	Fe	Al	Si	Mn	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Mo	B	C			
4-A	30.7	0.13	66.8	0.04	0.06	0.04	0.22	0	0	0	0	0	0.96	0.08	30.8	14.0	12.6
4-B	30.6	0.12	66.7	0.04	0.05	0.04	0	0.36	0	0	0	0	0.96	0.09	30.7	13.6	12.5
4-C	30.5	0.13	66.8	0.03	0.05	0.04	0	0	0.71	0	0	0	0.95	0.09	30.6	13.8	12.6
4-D	30.6	0.13	66.6	0.03	0.05	0.04	0	0	0	0.22	0	0	0.96	0.08	30.7	13.8	12.5
4-E	30.7	0.12	66.5	0.03	0.05	0.04	0	0	0	0	0.40	0	0.96	0.09	30.8	13.6	12.4
4-F	30.7	0.12	66.6	0.04	0.05	0.04	0	0	0	0	0	0.37	0.96	0.09	30.8	13.6	12.5

[0080] 合金の組成が表11に示す符号4-aの組成となるように配合する以外は実験例1と同様の方法でR2-Ga-Cu系合金を作製した。

[0081]

[表11]

符号	R2-Ga-Cu系合金組成 (mol%)				R2 (mol%)	Cu/(Ga+Cu)
	Nd	Pr	Ga	Cu		
4-a	0	75	12.5	12.5	75	0.5

[0082] R1-T1-A-X系合金焼結体を実験例1と同様に加工した後、実験例1と同様に符号4-aのR2-Ga-Cu系合金と符号4-Aから4-FのR1-T1-A-X系合金焼結体とが接触するよう配置し、実験例1と同様に熱処理および加工を行い、サンプル(R-T-B系焼結磁石)を得た。得られたサンプルを実験例1と同様な方法により測定し、保磁力(H_{cJ})を求めた。その結果を表12に示す。表12の通り、R1-T1-A-X系合金焼結体およびR2-Ga-Cu系合金のいずれもが本発明の構成を満たしていることで、高い H_{cJ} が得られた。

[0083] [表12]

サンプル No.	作製条件							HcJ (kA/m)	備考
	R1-T1-A-X系合金焼結体組成			R2-Ga-Cu系合金組成			熱処理		
	符号	R1 (mass%)	[T1]/ ([X]-2[A])	符号	R2 (mol%)	[Cu]/ ([Ga]+[Cu])			
4-1	4-A	30.8	14.0	4-a	75	0.5	500℃×4h	2085	本発明例
4-2	4-B	30.7	13.6	4-a	75	0.5	500℃×4h	2077	本発明例
4-3	4-C	30.6	13.8	4-a	75	0.5	500℃×4h	2051	本発明例
4-4	4-D	30.7	13.8	4-a	75	0.5	500℃×4h	1638	本発明例
4-5	4-E	30.8	13.6	4-a	75	0.5	500℃×4h	1871	本発明例
4-6	4-F	30.8	13.6	4-a	75	0.5	500℃×4h	1831	本発明例

実験例5

焼結体の組成(TiとAlとSiとMnを除く、Tiは表13に示す焼結体の組成となるようにD₅₀が約5 μ mのTiH₂粉末として微粉碎粉に添加、混合)が表13に示す符号5-Aから5-Dの組成となるように配合する以外は実験例1と同様の方法でR1-T1-A-X合金焼結体を複数個作製した。

[0084] [表13]

符号	R1-T1-A-X系合金焼結体組成(mass%)									R1 (mass%)	[T1]/ ([X]-2[A])	[T1]/[X]
	R1		T1				A	X				
	Nd	Pr	Fe	Al	Si	Mn	Ti	B	C			
5-A	30.5	0.15	66.6	0.04	0.06	0.04	0.10	0.98	0.09	30.7	12.9	12.3
5-B	30.5	0.15	66.7	0.04	0.05	0.04	0.10	0.96	0.09	30.7	13.0	12.4
5-C	30.4	0.16	66.7	0.04	0.06	0.04	0.09	0.94	0.08	30.6	13.3	12.7
5-D	30.5	0.16	66.6	0.04	0.06	0.04	0.09	0.93	0.08	30.7	13.5	12.9

[0085] 合金の組成が表 1 4 に示す符号 5 - a の組成となるように配合する以外は実験例 1 と同様の方法で R 2 - G a - C u 系合金を作製した。

[0086] [表14]

符号	R2-Ga-Cu系合金組成(mol%)			R2 (mol%)	[Cu]/ ([Ga]+[Cu])
	Pr	Ga	Cu		
5-a	75	12.5	12.5	75	0.5

[0087] 表 1 3 の符号 5 - A から 5 - D の R 1 - T 1 - A - X 系合金焼結体を切断、切削加工し、4. 4 mm × 4. 4 mm × 4. 4 mm の立方体とした。次に、図 1 に示すように、ニオブ箔により作製した処理容器 3 中に、主に R 1 - T 1 - A - X 系合金焼結体 1 の配向方向（図中の矢印方向）と垂直な面が R 2 - G a - C u 系合金 2 と接触するように、表 1 4 に示す符号 5 - a の R 2 - G a - C u 系合金を、符号 5 - A から 5 - D の R 1 - T 1 - A - X 系合金焼結体のそれぞれの上下に配置した。

その後、管状流気炉を用いて、2 0 0 P a に制御した減圧アルゴン中で、表 1 5 に示す熱処理温度で熱処理を行った後、冷却した。熱処理後の各サンプルの表面近傍に存在する R 2 - G a - C u 系合金の濃化部を除去するため、表面研削盤を用いて各サンプルを全面を 0. 2 mm ずつ切削加工し、4. 0 mm × 4. 0 mm × 4. 0 mm の立方体状のサンプル（R - T - B 系焼結磁石）を得た。

[0088] 得られたサンプルを、3. 2 MA / m のパルス磁界で着磁した後、磁気特性を B H トレーサーで測定した。得られたヒステリシス曲線から求めた保磁力 (H_{cJ}) の値を表 1 5 に示す。表 1 5 の通り、R 1 - T 1 - A - X 系合金焼結体における $[T 1] / ([X] - 2 [A])$ の m o l 比を 1 3. 0 以上としたときに高い H_{cJ} が得られていることがわかる。また、サンプル N o. 5 - 4 ~ 5 - 8 に示すように、熱処理の温度が 4 8 0 °C 以上 5 4 0 °C 以下の範囲の方がさらに高い H_{cJ} が得られている。

[0089]

[表15]

サンプル No.	作製条件							HcJ (kA/m)	備考
	R1-T1-A-X系合金焼結体組成			R2-Ga-Cu系合金組成			熱処理		
	符号	R1 (mass%)	[T1]/ ([X]-2[Al])	符号	R2 (mol%)	[Cu]/ ([Ga]+[Cu])			
5-1	5-A	30.7	12.9	5-a	75	0.5	500℃×8h	924	比較例
5-2	5-B	30.7	13.0	5-a	75	0.5	500℃×8h	1671	本発明例
5-3	5-C	30.6	13.3	5-a	75	0.5	500℃×8h	1903	本発明例
5-4	5-D	30.7	13.5	5-a	75	0.5	460℃×8h	1688	本発明例
5-5	5-D	30.7	13.5	5-a	75	0.5	480℃×8h	1872	本発明例
5-6	5-D	30.7	13.5	5-a	75	0.5	500℃×8h	1981	本発明例
5-7	5-D	30.7	13.5	5-a	75	0.5	540℃×8h	2003	本発明例
5-8	5-D	30.7	13.5	5-a	75	0.5	560℃×8h	1722	本発明例

[0090] 実験例 6

焼結体の組成（TiとAlとSiとMnを除く、Tiは表16に示す焼結体の組成となるようにD₅₀が約5 μmのTiH₂粉末として微粉碎粉に添加、混合）が表16に示す符号6-Aの組成となるように配合する以外は実験例1と同様の方法でR1-T1-A-X系合金焼結体を複数個作製した。

[0091] [表16]

符号	R1-T1-A-X系合金焼結体組成(mass%)									R1 (mass%)	[T1]/ ([X]-2[A])	[T1]/[X]
	R1		T1				A	X				
	Nd	Pr	Fe	Al	Si	Mn	Ti	B	C			
6-A	30.7	0.13	66.8	0.04	0.06	0.04	0.22	0.96	0.08	30.8	14.0	12.7

[0092] Prメタル、Gaメタル、Cuメタル、Feメタルを用いて（メタルはいずれも純度99%以上）、合金の組成が表17に示す符号6-aから6-cの組成になるように配合し、それらの原料を溶解して、単ロール超急冷法（メルトスピニング法）により、リボンまたはフレーク状の合金を得た。得られた合金を乳鉢を用いてアルゴン雰囲気中で粉碎した後、目開き425 μmの篩を通過させ、R2-Ga-Cu系合金を準備した。得られたR2-Ga-Cu系合金の組成を表17に示す。

[0093] [表17]

符号	R2-Ga-Cu系合金組成(mol%)				R2 (mol%)	[Cu]/ ([Ga]+[Cu])
	Pr	Ga	Cu	Fe		
6-a	73.9	12.3	12.3	1.5	73.9	0.5
6-b	71.3	11.9	11.9	5.0	71.3	0.5
6-c	67.5	11.3	11.3	10.0	67.5	0.5

[0094] 複数個の R 1 - T 1 - A - X 系合金焼結体を実験例 5 と同様に加工した後、実験例 5 と同様に符号 6 - a から 6 - c の R 2 - G a - C u 系合金と符号 6 - A の R 1 - T 1 - A X 系合金焼結体とが接触するように配置し、表 6 に示す熱処理温度とする以外は実験例 5 と同様に熱処理および加工を行い、サンプル（R - T - B 系焼結磁石）を得た。得られたサンプルを実験例 5 と同様な方法により測定し、保磁力（ H_{cJ} ）を求めた。その結果を表 1 8 に示す。表 1 8 の通り、R 2 - G a - C u 系合金に F e が含まれていても高い H_{cJ} が得られていることがわかる。

[0095] [表18]

サンプル No.	作製条件							HcJ (kA/m)	備考
	R1-T1-A-X系合金焼結体組成			R2-Ga-Cu系合金組成		熱処理			
	符号	R1 (mass%)	[T1]/ ([X]-2[A])	符号	R2 (mol%)		[Cu]/ ([Ga]+[Cu])		
6-1	6-A	30.8	14.0	6-a	73.9	0.5	520℃×8h	2055	本発明例
6-2	6-A	30.8	14.0	6-b	71.3	0.5	520℃×8h	2032	本発明例
6-3	6-A	30.8	14.0	6-c	67.5	0.5	520℃×8h	2021	本発明例

[0096] 優先権主張の基礎となる特願 2 0 1 5 - 0 2 9 2 0 5（出願日：2 0 1 5 年 2 月 1 8 日）の出願当初における明細書に記載した、表 1 の 1 - A ~ 1 - F 及び表 4 の 2 - A 及び表 7 の 3 - A 及び表 1 0 の 4 - A ~ 4 - F の C（炭素量）は狙い値（目標値）であったため、測定値に訂正した。

産業上の利用可能性

[0097] 本発明により得られた R - T - B 系焼結磁石は、ハードディスクドライブのボイスコイルモータ（VCM）や、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や家電製品などに好適に利用することができる。

符号の説明

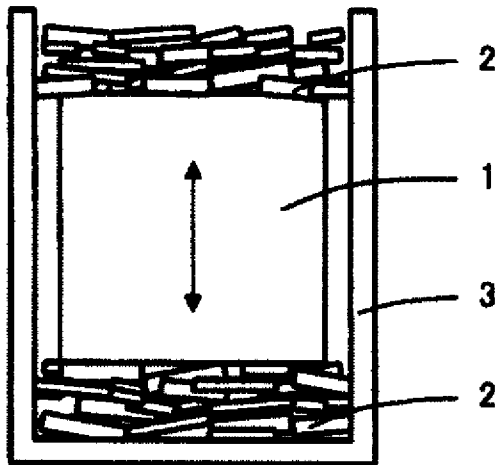
- [0098] 1 R 1 - T 1 - A - X 系合金焼結体
 2 R 2 - G a - C u 系合金
 3 処理容器

請求の範囲

- [請求項1] $R-T-B$ (R は希土類元素のうち少なくとも一種であり Nd を必ず含み、 T は遷移金属元素のうち少なくとも一種であり Fe を必ず含み、 B の一部を C で置換することができる)系焼結磁石の製造方法であって、 R_1-T_1-A-X (R_1 は希土類元素のうち少なくとも一種であり Nd を必ず含み、 $27\text{ mass}\%$ 以上 $35\text{ mass}\%$ 以下であり、 T_1 は Fe または Fe と M であり、 M は Ga 、 Al 、 Si 、 Cr 、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ge 、 Ag から選択される一種以上であり、 A は Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Nb 、 Mo のうち少なくとも一種であり、 $[T_1] / ([X] - 2[A])$ の mol 比が 13.0 以上であり、 X は B であり B の一部を C で置換することができる)系合金焼結体を準備する工程と、
 $R_2-Ga-Cu$ (R_2 は希土類元素のうち少なくとも一種であり Pr および/または Nd を必ず含み、 $65\text{ mol}\%$ 以上 $95\text{ mol}\%$ 以下であり、 $[Cu] / ([Ga] + [Cu])$ が mol 比で 0.1 以上 0.9 以下である)系合金を準備する工程と、
 前記 R_1-T_1-A-X 系合金焼結体表面の少なくとも一部に、前記 $R_2-Ga-Cu$ 系合金の少なくとも一部を接触させ、真空又は不活性ガス雰囲気中、 450°C 以上 600°C 以下の温度で熱処理する工程と、
 を含むことを特徴とする、 $R-T-B$ 系焼結磁石の製造方法。
- [請求項2] 前記 R_1-T_1-A-X の T_1 が Fe と M であり、 M は Al 、 Si 、 Cr 、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ge 、 Ag からなる群から選択される一種以上である、請求項1に記載の $R-T-B$ 系焼結磁石の製造方法。
- [請求項3] R_1-T_1-A-X 系合金焼結体における $[T_1] / ([X] - 2[A])$ の mol 比が 14.0 以上である、請求項1又は2に記載の $R-T-B$ 系焼結磁石の製造方法。

- [請求項4] R 1 - T 1 - A - X系合金焼結体における [T 1] / [X] の m o l 比が 1 4 未満であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の R - T - B 系焼結磁石の製造方法。
- [請求項5] R 1 - T 1 - A - X系合金焼結体中の重希土類元素が 1 m a s s % 以下であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の R - T - B 系焼結磁石の製造方法。
- [請求項6] R 1 - T 1 - A - X系合金焼結体が原料合金を 1 μ m 以上 1 0 μ m 以下に粉砕した後、磁界中で成形、焼結を行うことにより準備されたものであることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の R - T - B 系焼結磁石の製造方法。
- [請求項7] R 2 - G a - C u系合金中に重希土類元素を含有しないことを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載の R - T - B 系焼結磁石の製造方法。
- [請求項8] R 2 - G a - C u系合金中の R 2 の 5 0 m o l % 以上が P r であることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに記載の R - T - B 系焼結磁石の製造方法。
- [請求項9] 前記熱処理する工程において、R 1 - T 1 - A - X系合金焼結体中の R 1₂ T 1₁₄ X相と R 2 - G a - C u系合金中から生成した液相とが反応することにより、焼結磁石内部の少なくとも一部に R₆ T₁₃ Z相（Zは G a および／または C u を必ず含む）を生成させることを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれかに記載の R - T - B 系焼結磁石の製造方法。
- [請求項10] 前記熱処理をする工程における温度は 4 8 0 °C 以上 5 4 0 °C 以下である請求項 1 から 9 のいずれかに記載の R - T - B 系焼結磁石の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/054422

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F41/02(2006.01)i, C22C28/00(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, C22C28/00, 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	1996-2016
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	JP 2011-14668 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 20 January 2011 (20.01.2011), entire text; fig. 1 to 2 & US 2011/0000586 A1 entire text; fig. 1 to 2 & US 2015/0093501 A1 & EP 2270822 A1 & CN 101944430 A & KR 10-2011-0002441 A & TW 201113910 A1	1-10
P, A	JP 2015-153813 A (Toyota Motor Corp.), 24 August 2015 (24.08.2015), entire text; fig. 1 to 13 & US 2015/0228386 A1 entire text; fig. 1 to 13 & EP 2908319 A1 & CN 104835641 A & KR 10-2015-0095211 A	1-10

☐ 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
22 April 2016 (22.04.16)

Date of mailing of the international search report
10 May 2016 (10.05.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01F41/02(2006.01)i, C22C28/00(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 (IPC))

Int.Cl. H01F41/02, C22C28/00, 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	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	J P 2011-14668 A (信越化学工業株式会社) 2011.01.20 全文, 第1-2図 & US 2011/0000586 A1, 全文, 第1-2図 & US 2015/0093501 A1 & EP 2270822 A1 & CN 101944430 A & KR 10-2011-0002441 A & TW 201113910 A1	1-10

☑ 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

22.04.2016

国際調査報告の発送日

10.05.2016

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)

五貫 昭一

5D

9368

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
P, A	J P 2015-153813 A (トヨタ自動車株式会社) 2015.08.24 全文, 第1-13図 & US 2015/0228386 A1, 全文, 第1-13図 & EP 2908319 A1 & CN 104835641 A & KR 10-2015-0095211 A	1-10