

(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 2016/133071 A1

- (51) 国際特許分類:
H01F 41/02 (2006.01) *C22C 38/00* (2006.01)
B22F 3/00 (2006.01) *H01F 1/057* (2006.01)
B22F 3/24 (2006.01) *H01F 1/08* (2006.01)
C22C 28/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/054398
- (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 2015-029204 2015年2月18日(18.02.2015) JP
特願 2015-113567 2015年6月4日(04.06.2015) JP
特願 2015-150586 2015年7月30日(30.07.2015) 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: 重本 恭孝(SHIGEMOTO Yasutaka). 西内武司(NISHIUCHI Takeshi). 國吉 太(KUNYOSHI Futoshi). 野澤 宣介(NOZAWA Noriyuki).

(74) 代理人: 奥田 誠司(OKUDA Seiji); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜一丁目8番16号 大阪証券取引所ビル10階 奥田国際特許事務所 Osaka (JP).

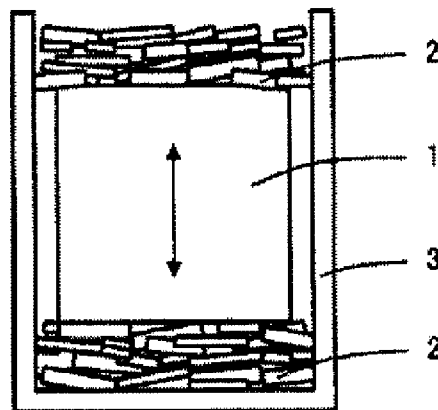
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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, 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),

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING R-T-B SYSTEM SINTERED MAGNET

(54) 発明の名称: R-T-B系焼結磁石の製造方法



(57) Abstract: This method for producing an R-T-B system sintered magnet comprises: a step for preparing an R1-T1-X system alloy sintered body (wherein R1 is mainly composed of Nd, T1 is mainly composed of Fe, and X is mainly composed of B) that is mainly characterized by having a (T1)/(X) molar ratio of 13.0 or more; a step for preparing an R2-Ga-Cu system alloy (wherein R2 is mainly composed of Pr and/or Nd in an amount of from 65 mol% to 95 mol% (inclusive), and (Cu)/([Ga] + [Cu]) is from 0.1 to 0.9 (inclusive) in terms of molar ratio); and a step for carrying out a heat treatment at a temperature of from 450°C to 600°C (inclusive), while having at least a part of the R2-Ga-Cu system alloy in contact with at least a part of the surface of the R1-T1-X system alloy sintered body.

(57) 要約: [T1]/[X]のmol比が13.0以上であることを主たる特徴とするR1-T1-X (R1は主としてNd、T1は主としてFe、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-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°C以上600°C以下の温度で熱処理する工程、を含む。

WO 2016/133071 A1

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))

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。 $R_2T_{14}B$ 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_{cJ} （以下、単に「保磁力」または「 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R－T－B系焼結磁石では、高温下でも高い H_{cJ} を有する、すなわち室温においてより高い 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、 $R_2T_{14}B$ 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_{cJ} 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_{cJ} 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_{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、重希土類元素、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、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 ($15 < j \leq 99$) 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また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 R^1 および M^1 の 1 種または 2 種以上の元素は、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、 $Nd_{16}Fe_{bal.}Co_{1.0}B_{5.3}$ の焼結体基材に、 $NdAl_2$ 相を含む $Nd_{33}Al_{67}$ 合金や $Nd(Fe, Co, Al)_2$ 相などを含む $Nd_{35}Fe_{25}Co_{20}Al_{20}$ 合金を接触させて、 $800^\circ C$ 、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 $140^\circ C$ ）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、 $660^\circ C \sim 760^\circ C$ 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 $800^\circ C$ 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 $50 \sim 200^\circ C$ 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-20at%Gaを用いて850℃で15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2008-263179号公報

特許文献2：特開2014-112624号公報

特許文献3：特開2014-086529号公報

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）の厚さ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。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後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。

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、 $R1-T1-X$ ($R1$ 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、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Zr、Nb、Mo、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、 $[T1]/[X]$ のmol比が 13.0 以上である)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 $R1-T1-X$ 系合金焼結体の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、真空また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をする工程とを含む。

[0014] ある実施形態において、前記 $R1-T1-X$ の $T1$ がFeとMであり、MはAl、Si、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Zr、Nb、Mo、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、 $R1-T1-X$ 系合金焼結体における $[T1]/[X]$ のmol比は 13.6 以上である。

[0016] ある実施形態において、 $R1-T1-X$ 系合金焼結体における $[T1]/[X]$ のmol比は 14 以上である。

[0017] ある実施形態において、 $R1-T1-X$ 系合金焼結体中の重希土類元素は $1\text{ mass}\%$ 以下である。

[0018] ある実施形態において、前記 $R1-T1-X$ 系合金焼結体を準備する工程は、原料合金を $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下に粉砕した後、磁界中で成形し、焼結を行うことを含む。

[0019] ある実施形態において、前記 $R1-T1-X$ 系合金焼結体を準備する工程は、前記焼結の後に 600°C 超、焼結温度未満の温度で高温熱処理を行うこ

とを含む。

[0020] ある実施形態において、 $R_2-Ga-Cu$ 系合金は重希土類元素を含有していない。

[0021] 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。

[0022] ある実施形態において、 $R_2-Ga-Cu$ 系合金中の R_2 がPrのみからなる（不可避不純物を除く）。

[0023] ある実施形態において、 $R_2-Ga-Cu$ 系合金中の R_2 の一部が重希土類元素であり、前記重希土類元素の含有量が前記 $R_2-Ga-Cu$ 系合金全体の10mol%以下である。

[0024] ある実施形態において、 $R_2-Ga-Cu$ 系合金中の R_2 の一部が重希土類元素であり、前記重希土類元素の含有量が前記 $R_2-Ga-Cu$ 系合金全体の5mol%以下である。

[0025] ある実施形態において、 $R_2-Ga-Cu$ 系合金中の R_2 の一部が重希土類元素であり、かつ、重希土類元素を除いた R_2 全体の50mol%以上がPrである。

[0026] ある実施形態において、 $R_2-Ga-Cu$ 系合金中の R_2 の一部が重希土類元素であり、かつ、重希土類元素を除いた R_2 が全てPrである（不可避不純物を除く）。

[0027] 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。

[0028] ある実施形態において、前記熱処理をする工程で R_1-T_1-X 系合金焼結体中の $R_{12}T_{14}X$ 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 $R_6T_{13}Z$ 相（ZはGaおよび／またはCuを必ず含む）を生成させる。

[0029] ある実施形態において、前記熱処理をする工程は、前記 $R_2-Ga-Cu$ 系合金の粉末を前記 R_1-T_1-X 系合金焼結体の表面の少なくとも一部に塗布および／または散布することにより、前記 $R_2-Ga-Cu$ 系合金を前

記 R 1 - T 1 - X 系合金焼結体の表面の少なくとも一部に接触させることを含む。

[0030] ある実施形態において、前記 R 1 - T 1 - X 系合金焼結体の前記表面上に散布および／または塗布される前記 R 2 - G a - C u 系合金の粉末の量は、前記 R 1 - T 1 - X 系合金焼結体 1 0 0 質量部に対して、0. 2 質量部以上 0. 5 質量部以下である。

発明の効果

[0031] 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後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

[0032] [図1A] R - T - B 系焼結磁石の一部を拡大して模式的に示す断面図である。

[図1B] 図 1 A の破線矩形領域内を更に拡大して模式的に示す断面図である。

[図2] 熱処理工程における R 1 - T 1 - X 系合金焼結体と R 2 - G a - C u 系合金との配置形態を模式的に示す説明図である。

[図3] サンプル N o. 6 - 1 の磁石表面近傍を走査電子顕微鏡で観察した写真である。

[図4] サンプル N o. 6 - 1 の磁石中央部を走査電子顕微鏡で観察した写真である。

[図5] サンプル N o. 9 - 1 の磁石表面近傍を走査電子顕微鏡で観察した写真である。

[図6] サンプル N o. 9 - 1 の磁石中央部を走査電子顕微鏡で観察した写真である。

発明を実施するための形態

[0033] 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 6 5 0 ℃ 以上の温度が採用されてきた。これは、6 5 0 ℃ 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。

[0034] 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。

[0035] 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、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 $R_2T_{14}B$ よりも、TがリッチでBが（Bの一部をCで置換する場合はBとCの合計）プアな組成（ $[T]/[B]$ のmol比が1.4以上）の合金焼結体に、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 $[T_1]/[X]$ のmol比が1.3.0以上1.4未満の範囲であっても、 $[T_1]/[X]$ のmol比が1.4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。

[0036] まず、R-T-B系焼結磁石の製造方法の実施形態を説明する前に、R-T-B系焼結磁石の基本構造を説明する。

[0037] R-T-B系焼結磁石は、原料合金の粉末粒子が焼結によって結合した構造を有しており、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とから構成されている。

[0038] 図1Aは、R-T-B系焼結磁石の一部を拡大して模式的に示す断面図であり、図1Bは図1Aの破線矩形領域内を更に拡大して模式的に示す断面図である。図1Aには、一例として長さ $5\mu m$ の矢印が大きさを示す基準の長さとして参考のために記載されている。図1Aおよび図1Bに示されるように、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12と、主相12の粒界部分に位置する粒界相14とから構成されている。また、粒界相14は、図1Bに示されるように、2つの $R_2T_{14}B$ 化合物粒子（グレイン）が隣接する二粒子粒界相14aと、3つの $R_2T_{14}B$ 化合物粒子が隣接する粒界三重点14bとを含む。

[0039] 主相12である $R_2T_{14}B$ 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る。したがって、R-T-B系焼結磁石では、主相12である $R_2T_{14}B$ 化合物の存在比率を高めることによって B_r を向上させることができる。 $R_2T_{14}B$ 化合物の存在比率を高めるためには、原料合金中のR量、T量、B量を、 $R_2T_{14}B$ 化合物の化学量論比（R量：T量：B量＝2：14：1）に近づければよい。 $R_2T_{14}B$ 化合物を形成するためのB量またはR量が化学量論比を下回ると、一般的には、粒界相14にFe相または R_2T_{17} 相等の異方性磁界の小さな強磁性体が生成し、 H_{cJ} が急激に低下する。

[0040] 以下、本開示の限定的ではない例示的な実施形態を説明する。

[0041] (1) R1-T1-X系合金焼結体を準備する工程

R1-T1-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、 $27\text{mass}\%$ 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、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Zr、Nb、Mo、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、 $[T1] / [X]$ のmol比が13.0以上、好ましくは13.6以上であり、更に好ましくは14以上である。

[0042] 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-X系合金焼結体全体の1mass%以下(R1-T1-X系合金焼結体中の重希土類元素が1mass%以下)であることが好ましく、0.5mass%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。

[0043] R1はR1-T1-X系合金焼結体全体の27mass%以上35mass%以下であることが好ましい。R1が27mass%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35mass%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、35mass%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。

[0044] T1はFeまたはFeとMであり、MはGa、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Zr、Nb、Mo、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、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Zr、Nb、Mo、Agから選択される一種以上であってもよい。

[0045] 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とXと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-X系合金焼結体全体の0.8mass%以上1.0mass%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、Brの大幅な低下を招くため好ましくない。一方、Xが1.0mass%を超えると後述する[T1]/[X]のmol比を13.0以上にできず本発明の効果が得られないため好ましくない。Xは0.83mass%以上0.98mass%以下であることがより好ましく、0.85mass%以上0.95mass%以下であることがさらに好ましい。

[0046] 前記T1とXとは、[T1]/[X]のmol比が14以上となるように設定する。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 $R_2T_{14}B$ の[T]/[B]のモル比（=14）と同等もしくはTがリッチでBがプアであることを示している。前記の通り、発明者らは、発明当初は、[T1]/[X]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 $R_2T_{14}B$ の[T]/[B]のモル比よりもTがプアでB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 $R_2T_{14}B$ の $[T] / [B]$ のモル比よりもTがプアでBがリッチであっても、 $[T1] / [X]$ のm o l比が13.0以上であれば、14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。

[0047] すなわち、 $[T1] / [X]$ のm o l比が14以上という設定は、Xを構成する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、 $[T1] / [X]$ のm o l比を13.0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、 $[T1] / [X]$ のm o l比が13.0以上を満たしているとき、主相形成に使われているXのm o l比を $[X']$ （このとき前記 $[X'] \leq [X]$ になる）とすると、 $[T1] / [X']$ が14以上となっていると考えられる。 $[T1] / [X]$ のm o l比が13.0未満であると、前記 $[T1] / [X']$ を14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 $[T1] / [X]$ のm o l比は13.0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、および、量産工程で安定的に高い保磁力を得るためには、 $[T1] / [X]$ のm o l比を13.6とすることが好ましく、13.8以上とすることがより好ましく、14以上とすることがさらに好ましい。

[0048] R1-T1-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 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下に粉砕した後、磁界中で成形し、 900°C 以上 1100°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。原料合金の粉砕粒径（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＝ $D50$ ）が $1\mu\text{m}$ 未満では粉砕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、粉砕粒径が $10\mu\text{m}$ 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。

[0049] R1-T1-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。また、R1-T1-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。

[0050] また、R1-T1-X系合金焼結体を準備する際には、焼結後に、 600°C 超、焼結温度未満の温度でさらに高温熱処理を行ってもよい。このような温度で高温熱処理を行うことで、最終的なR-T-X系焼結磁石の磁気特性をさらに向上させることができる場合がある。R1-T1-X系合金焼結体のみに対して 600°C 以下の温度で熱処理を行っても工程の増加を招くだけで、最終的なR-T-X系焼結磁石のさらなる特性改善には寄与しない。なぜなら、この焼結体は、その後、R2-Ga-Cu系合金と接触させて 600°C 以下の温度で熱処理を行うからである。一方、高温熱処理の温度が焼結温度を超えると、異常粒成長が顕在化し、最終的に得られるR-T-X系焼結磁石の保磁力が低下したり減磁曲線の角形性が低下する恐れがある。

[0051] 特に、R1-T1-X系合金焼結体のT1中にM元素としてSi、Ga、Al、Zn、Agのうち少なくとも一種を0.1mass%以上含むときには、前記高温熱処理を 700°C 以上 1000°C 以下の温度で行うことが好ま

しい。これらのM元素が含まれる場合、焼結後の冷却過程で焼結体中にR 1-T 1-M相（例えば $R_6Fe_{13}Ga$ 相）が生成してしまい、R 2-Ga-Cu系合金を接触させて600℃以下の温度で熱処理をする際に、R 2-Ga-Cu系合金から生成した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るのが阻害される可能性があるからである。このような高温熱処理は焼結体にGaを含むときに特に有効である。

[0052] (2) R 2-Ga-Cu系合金を準備する工程

R 2-Ga-Cu系合金を準備する工程において、R 2-Ga-Cu系合金の組成は、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、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。R 2-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。

[0053] 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を必ず含む。このとき、R 2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、R 2全体の50mol%以上がPrであることがより好ましく、R 2がPrのみ（不可避免的不純物は含む）であることがさらに好ましい。R 2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R 2-Ga-Cu系合金全体の10mol%以下（R 2-Ga-Cu系合金中の重希土類元素が10mol%以下）であることが好ましく、5mol%以下であることがより好ましく、含有しない（実質的に0mol%）ことがさらに好ましい。R 2-Ga-Cu系合金のR 2に前記重希土類元素を含

有する場合も、重希土類元素を除いたR₂全体の50mol%以上がPrであることが好ましく、重希土類元素を除いたR₂がPrのみ（不可避免的不純物は含む）であることがより好ましい。

[0054] 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後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。

[0055] 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）などの不可避免的不純物を含んでいてもよい。

[0056] 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碎手段によって粉碎されたものであってもよい。

[0057] （3）熱処理する工程

前記によって準備したR₁-T₁-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 $R_2-Ga-Cu$ 系合金の少なくとも一部を接触させ、真空また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。これにより、 $R_2-Ga-Cu$ 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 $R_{12}T_{14}X$ 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°C 以上 540°C 以下である。より高い保磁力を有することができる。

[0058] なお、一般的に、磁石寸法調整のための表面研削を行うと、焼結体表面から $200\mu\text{m}$ 程度の領域が除去されるため、厚い二粒子粒界が R_1-T_1-X 系合金焼結体の表面から $250\mu\text{m}$ 程度の領域を含んでいれば、本発明の効果をを得ることができる。ただし、このような場合（厚い二粒子粒界が $250\mu\text{m}$ 程度の場合）には、熱処理後の $R-T-X$ 系焼結体中央付近の H_{cJ} が十分向上しないために、減磁曲線の角形性が悪化する可能性がある。このため、 R_1-T_1-X 系合金焼結体中央付近の H_{cJ} が、 $R_2-Ga-Cu$ 系合金と接触せずに 450°C 以上 600°C 以下の温度で熱処理（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）を行ったときに、 $H_{cJ} \geq 1200\text{ kA/m}$ が得られることが好ましく、 $H_{cJ} \geq 1360\text{ kA/m}$ が得られることがさらに好ましい。このような焼結体を使うことで、 $R_2-Ga-Cu$ 合金の導入量が小さくても磁石全体として高い H_{cJ} と優れた減磁曲線の角形性を得ることが可能となり、結果、高い B_r と高い H_{cJ} の両立が容易に実現できる。

[0059] R_1-T_1-X 系合金焼結体中央付近の H_{cJ} が、 $R_2-Ga-Cu$ 系合金と接触せずに 450°C 以上 600°C 以下の温度で熱処理を行ったときに、 $H_{cJ} \geq 1200\text{ kA/m}$ が得られる R_1-T_1-X 系焼結体は、 T_1 に Ga を含むときに容易に得ることができる。 R_1-T_1-X 系焼結体全体に対する Ga

の含有量は0.05質量%以上1質量%以下が好ましく、0.1質量%以上0.8質量%以下がより好ましく、0.2質量%以上0.6質量%以下がさらに好ましい。

[0060] 前記の熱処理する工程において、R1-T1-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-X系合金焼結体表面に塗布する方法や、R-Ga-Cu系合金の粉末をR1-T1-X系合金焼結体表面に散布する方法などを採用してもよい。

[0061] R2-Ga-Cu系合金粉末を、R1-T1-X系合金焼結体表面の少なくとも一部に散布および／または塗布することにより、より簡便にR1-T1-X系合金焼結体表面の少なくとも一部に前記R-Ga-Cu系合金の少なくとも一部を接触させることができる。

[0062] R1-T1-X系合金焼結体へのR2-Ga-Cu系合金から生成した液相の導入量は、保持温度や保持時間により制御することができる。R1-T1-X系合金焼結体の表面にR2-Ga-Cu系合金を散布および／または塗布する場合には、散布量または塗布量を制御することが好ましい。R2-Ga-Cu系合金の散布または塗布量は、R1-T1-X系合金焼結体100質量部に対して0.2質量部以上5.0質量部以下とすることが好ましく、0.2質量部以上3.0質量部以下とすることがより好ましい。このような条件とすることで、高い B_r と高い H_{cJ} の両立が容易に実現できる。なお、R1-T1-X系合金焼結体の表面の一部にのみR2-Ga-Cu系合金を散布または塗布する場合には、配向方向に垂直な面に散布または塗布することが好ましい。

[0063] 熱処理は、真空また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℃以下がより好ましい。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、 $R_6T_{13}Z$ 相（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）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R1-T1-X系合金焼結体の組成や寸法、R2-Ga-Cu系合金の組成、熱処理温度などによって適正值を設定するが、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。

[0064] 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R2-Ga-Cu系合金成分が拡散されることが抑制される。例えば、R2にPrのみを用いた場合、600℃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℃以上600℃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。

[0065] 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。

[0066] 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。

[0067] 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。

[0068] さらに、前記の通り、 R_1-T_1-X 系合金焼結体の組成を化学量論組成($R_1T_{14}X$)よりもT1がリッチでXがプアにしておく、すなわち、 $[T_1]/[X]$ のmol比を1.4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℃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。なお、先述したとおり、一般的にXは全て主相形成に使われないため、 $[T_1]/[X]$ が1.3.0以上であれば、厚い二粒子粒界相の形成を維持することができ、高い保磁力を発現する。

[0069] これに対し、 R_1-T_1-X 系合金焼結体の組成が化学量論組成($R_1T_{14}X$)よりもT1がプアでXがリッチ、特に $[T_1]/[X]$ が1.3.0未満であると、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($R_1T_{14}X$ 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。

[0070] なお、前記の $R_6T_{13}Z$ 相($R_6T_{13}Z$ 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。 $R_6T_{13}Z$ 化合物は代表的には $Nd_6Fe_{13}Ga$ 化合物である。また、 $R_6T_{13}Z$ 化合物は $La_6Co_{11}Ga_3$ 型結晶構造を有する。 $R_6T_{13}Z$ 化合物はその状態によっては $R_6T_{13-\delta}Z_{1+\delta}$ 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、 $R_6T_{13-\delta}(Ga_{1-x-y-z}Cu_xAl_ySi_z)_{1+\delta}$ になっている場合がある。

実施例

[0071] 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。

[0072] 実験例 1

[R1-T1-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（メタルはいずれも純度99%以上）、焼結体の組成（AlとSiとMnを除く）が表1に示す符号1-Aから1-I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、厚さ0.2～0.4mm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砕粉100mass%に対して0.04mass%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4μmの微粉砕粉（合金粉末）を得た。なお、粒径D50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。焼結体におけるC量を調整するために、得られた微粉砕粉の一部にカーボンブラックを添加した。

[0073] 前記微粉砕粉に、潤滑剤としてステアリン酸亜鉛を微粉砕粉100mass%に対して0.05mass%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。

[0074] 得られた成形体を、真空中、 1000°C 以上 1040°C 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-X 系合金焼結体を得た。得られた焼結体の密度は $7.5\text{ Mg}/\text{m}^3$ 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。なお、焼結体の酸素量をガス融解－赤外線吸収法で測定した結果、すべて $0.4\text{ mass}\%$ 前後であることを確認した。表1における「 $[\text{T1}]/[\text{X}]$ 」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）との比（ a/b ）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 $100\text{ mass}\%$ 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。その他表についても同様である。

[0075] [表1]

符号	R1-T1-X系合金焼結体組成(mass%)								R1 (mass%)	[T1]/[X]
	R1		T1				X			
	Nd	Pr	Fe	Al	Si	Mn	B	C		
1-A	30.6	0.06	67.3	0.05	0.04	0.03	0.87	0.05	30.7	14.3
1-B	30.1	0.10	68.1	0.06	0.05	0.04	0.90	0.05	30.2	14.0
1-C	30.6	0.10	67.2	0.05	0.04	0.03	0.93	0.12	30.7	12.6
1-D	30.5	0.10	67.2	0.05	0.04	0.04	1.00	0.05	30.6	12.5
1-E	30.6	0.10	67.5	0.05	0.05	0.04	0.87	0.32	30.7	11.3
1-F	30.6	0.51	67.4	0.10	0.05	0.02	0.88	0.09	31.1	13.6
1-G	30.7	0.45	67.5	0.11	0.05	0.02	0.90	0.08	31.2	13.5
1-H	30.5	0.52	67.3	0.11	0.05	0.02	0.92	0.08	31.0	13.2
1-I	30.4	0.61	67.3	0.10	0.05	0.02	0.93	0.09	31.0	12.9

[0076] [R2-Ga-Cu系合金の準備]

Prメタル、Gaメタル、Cu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 $425\mu\text{m}$ 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2に示す。

[0077] [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

[0078] [熱処理]

表1の符号1-Aから1-IのR1-T1-X系合金焼結体を切断、切削加工し、 $2.4\text{mm}\times 2.4\text{mm}\times 2.4\text{mm}$ の立方体とした。次に、図2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R1-T1-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R2-Ga-Cu系合金2と接触するように、表2に示す符号1-aのR2-Ga-Cu系合金を、符号1-Aから1-IのR1-T1-X系合金焼結体のそれぞれの上に配置した。

[0079] 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の全面を 0.2mm ずつ切削加工し、 $2.0\text{mm}\times 2.0\text{mm}\times 2.0\text{mm}$ の立方体状のサンプル(R-T-B系焼結磁石)を得た。

[0080] [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、 $4\text{MA}/\text{m}$ まで磁界を付与した後、 $-4\text{MA}/\text{m}$ 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-X系合金焼結体における $[T1] / [X]$ 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り、特に14以上では1900 kA/mを超える極めて高い H_{cJ} が得られていることがわかる。

[0081] [表3]

サンプル No.	作製条件							HcJ (kA/m)	備考
	R1-T1-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]	符号	R2 (mol%)	[Cu]/ ([Ga]+[Cu])			
1-1	1-A	30.7	14.3	1-a	75	0.5	500℃×4hr	2130	本発明例
1-2	1-B	30.2	14.0	1-a	75	0.5	500℃×4hr	1920	本発明例
1-3	1-C	30.7	12.6	1-a	75	0.5	500℃×4hr	350	比較例
1-4	1-D	30.6	12.5	1-a	75	0.5	500℃×4hr	630	比較例
1-5	1-E	30.7	11.3	1-a	75	0.5	500℃×4hr	80	比較例
1-6	1-F	31.1	13.6	1-a	75	0.5	500℃×4hr	1925	本発明例
1-7	1-G	31.2	13.5	1-a	75	0.5	500℃×4hr	1930	本発明例
1-8	1-H	31.0	13.2	1-a	75	0.5	500℃×4hr	1895	本発明例
1-9	1-I	31.0	12.9	1-a	75	0.5	500℃×4hr	1028	比較例

[0082] 表3に示すサンプルのうち、 $[T1] / [X]$ のmol比が13.0以上である符号1-AのR1-T1-X系合金焼結体を用いたサンプルNo. 1-1（本発明例）と $[T1] / [X]$ のmol比が13.0未満である符号1-DのR1-T1-X系合金焼結体を用いたサンプルNo. 1-4（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. 1-1（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. 1-4（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. 1-1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。

[0083] 実験例2

焼結体の組成（AlとSiとMnを除く）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-X系合金

焼結体を複数個作製した。

[0084] [表4]

符号	R1-T1-X系合金焼結体組成 (mass%)								R1 (mass%)	[T1]/[X]
	R1		T1				X			
	Nd	Pr	Fe	Al	Si	Mn	B	C		
2-A	30.6	0.06	67.3	0.05	0.04	0.03	0.87	0.05	30.7	14.3

[0085] 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。

[0086] [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

[0087] 複数個のR1-T1-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R2-Ga-Cu系合金と符号2-AのR1-T1-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、R2-Ga-Cu系合金のR2を65mol%以上95mol%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、R2として、PrがR2全体に対して50mol%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、R2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、R2-Ga-Cu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。

[0088] [表6]

サンプル No.	作製条件							HcJ (kA/m)	備考
	R1-Ti-X系合金焼結体			R2-Ga-Cu系合金			熱処理		
	符号	R1 (mass%)	[Ti]/ [X]	符号	R2 (mol%)	[Cu]/ ([Ga]+[Cu])			
2-1	2-A	30.7	14.3	2-a	100	—	500℃×4h	43	比較例
2-2	2-A	30.7	14.3	2-b	97	0.5	500℃×4h	127	比較例
2-3	2-A	30.7	14.3	2-c	95	0.5	500℃×4h	1690	本発明例
2-4	2-A	30.7	14.3	2-d	90	0.5	500℃×4h	2048	本発明例
2-5	2-A	30.7	14.3	2-e	85	0.5	500℃×4h	2088	本発明例
2-6	2-A	30.7	14.3	2-f	75	0.5	500℃×4h	2130	本発明例
2-7	2-A	30.7	14.3	2-g	70	0.5	500℃×4h	2048	本発明例
2-8	2-A	30.7	14.3	2-h	60	0.5	600℃×4h	968	比較例
2-9	2-A	30.7	14.3	2-i	50	0.5	500℃×4h	47	比較例
2-10	2-A	30.7	14.3	2-j	75	0	600℃×4h	1329	比較例
2-11	2-A	30.7	14.3	2-k	75	0.1	600℃×4h	1799	本発明例
2-12	2-A	30.7	14.3	2-l	75	0.2	600℃×4h	1910	本発明例
2-13	2-A	30.7	14.3	2-m	75	0.3	500℃×4h	2128	本発明例
2-14	2-A	30.7	14.3	2-n	75	0.7	500℃×4h	2008	本発明例
2-15	2-A	30.7	14.3	2-o	75	0.8	500℃×4h	1950	本発明例
2-16	2-A	30.7	14.3	2-p	75	0.9	500℃×4h	1849	本発明例
2-17	2-A	30.7	14.3	2-q	75	1	600℃×4h	888	比較例
2-18	2-A	30.7	14.3	2-r	75	0.5	500℃×4h	2035	本発明例
2-19	2-A	30.7	14.3	2-s	75	0.5	500℃×4h	1889	本発明例
2-20	2-A	30.7	14.3	2-t	75	0.5	500℃×4h	1850	本発明例
2-21	2-A	30.7	14.3	2-u	90	0.9	500℃×4h	1768	本発明例

[0089] 実験例3

焼結体の組成（AlとSiとMnを除く）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-X系合金焼結体を作製した。

[0090] [表7]

符号	R1-T1-X系合金焼結体組成 (mass%)								R1 (mass%)	[T1]/[X]
	R1		T1				X			
	Nd	Pr	Fe	Al	Si	Mn	B	C		
3-A	30.6	0.06	67.3	0.05	0.04	0.03	0.87	0.05	30.7	14.3

[0091] 合金の組成が表8に示す符号3-aの組成となるように実験例1と同様の方法でR2-Ga-Cu系合金を作製した。

[0092] [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

[0093] R1-T1-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-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°C以上600°C以下のときに高い H_{cJ} が得られた。

[0094] [表9]

サンプル No.	作製条件						熱処理	H _{cJ} (kA/m)	備考
	R1-T1-X系合金焼結体			R2-Ga-Cu系合金					
	符号	R1 (mass%)	[T1]/ [X]	符号	R2 (mol%)	[Cu]/ ([Ga]+[Cu])			
3-1	3-A	30.7	14.3	3-a	75	0.5	400℃×4h	38	比較例
3-2	3-A	30.7	14.3	3-a	75	0.5	450℃×4h	1652	本発明例
3-3	3-A	30.7	14.3	3-a	75	0.5	500℃×4h	2130	本発明例
3-4	3-A	30.7	14.3	3-a	75	0.5	600℃×4h	1769	本発明例
3-5	3-A	30.7	14.3	3-a	75	0.5	700℃×4h	1420	比較例
3-6	3-A	30.7	14.3	3-a	75	0.5	800℃×4h	1168	比較例

[0095] 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-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-X系合金焼結体を作製した。

[0096] [表10]

符号	R1-T1-X系合金焼結体組成(mass%)									R1 (mass%)	[T1]/[X]
	R1		T1					X			
	Nd	Pr	Fe	Cu	Al	Si	Mn	B	C		
4-A	30.8	0.61	66.6	0.12	0.07	0.05	0.02	0.87	0.08	31.4	13.7
4-B	30.7	0.55	66.7	0.1	0.07	0.05	0.02	0.89	0.09	31.3	13.4
4-C	30.6	0.51	66.8	0.15	0.08	0.05	0.02	0.92	0.08	31.1	13.1
4-D	30.7	0.60	66.7	0.14	0.08	0.05	0.02	0.94	0.08	31.3	12.8

[0097] 合金の組成が表 1 1 に示す符号 4 - a の組成となるように実験例 1 と同様の方法で R 2 - G a - C u 系合金を作製した。

[0098] [表11]

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

[0099] R 1 - T 1 - 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 R 2 - G a - C u 系合金と符号 4 - A から 4 - D の R 1 - T 1 - X 系合金焼結体とが接触するよう配置し、表 1 2 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 1 2 に示す。表 1 2 の通り、C u を添加した R 1 - T 1 - X 焼結体基材においても、[T 1] / [X] 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、特に 1 4 以上では 1 9 0 0 k A / m を超える極めて高い H_{cJ} が得られていることがわかる。

[0100] [表12]

サンプル No.	作製条件							HcJ (kA/m)	備考
	R1-T1-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]	符号	R2 (mol%)	[Cu]/ ([Ga]+[Cu])			
4-1	4-A	31.4	13.7	4-a	75	0.5	500℃×4hr	1955	本発明例
4-2	4-B	31.3	13.4	4-a	75	0.5	500℃×4hr	1954	本発明例
4-3	4-C	31.1	13.1	4-a	75	0.5	500℃×4hr	1892	本発明例
4-4	4-D	31.3	12.8	4-a	75	0.5	500℃×4hr	980	比較例

[0101] 実験例 5

焼結体の組成 (A l と S i と M n を除く) が表 1 3 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 R 1 - T 1 - X 系合金焼結体を作製した。

[0102] [表13]

符号	R1-T1-X系合金焼結体組成(mass%)									R1 (mass%)	[T1]/[X]
	R1		T1					X			
	Nd	Pr	Fe	Co	Al	Si	Mn	B	C		
5-A	30.7	0.55	66.1	0.98	0.08	0.05	0.02	0.87	0.09	31.4	13.7
5-B	30.5	0.51	66.2	1.01	0.07	0.05	0.02	0.89	0.09	31.3	13.5
5-C	30.8	0.49	66.0	0.99	0.07	0.05	0.02	0.92	0.08	31.1	13.0
5-D	30.7	0.52	66.1	0.97	0.08	0.05	0.02	0.94	0.08	31.3	12.9

[0103] 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。

[0104] [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

[0105] R 1 - T 1 - 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 5 - a の R 2 - G a - C u 系合金と符号 5 - A から 5 - D の R 1 - T 1 - X 系合金焼結体とが接触するよう配置し、表 1 5 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 1 5 に示す。表 1 5 の通り、C o を添加した R 1 - T 1 - X 焼結体基材においても、[T 1] / [X] 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、特に 1 4 以上では 1 9 0 0 k A / m を超える極めて高い H_{cJ} が得られていることがわかる。

[0106] [表15]

サンプル No.	作製条件							HcJ (kA/m)	備考
	R1-T1-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]	符号	R2 (mol%)	[Cu]/ ([Ga]+[Cu])			
5-1	5-A	31.4	13.7	5-a	75	0.5	500°C × 4hr	1988	本発明例
5-2	5-B	31.3	13.5	5-a	75	0.5	500°C × 4hr	1939	本発明例
5-3	5-C	31.1	13.0	5-a	75	0.5	500°C × 4hr	1838	本発明例
5-4	5-D	31.3	12.9	5-a	75	0.5	500°C × 4hr	1097	比較例

[0107] 実験例 6

[R 1 - T 1 - X 系合金焼結体の準備]

焼結体の組成 (A l と S i と M n を除く) が表 1 6 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 R 1 - T 1 - X 系合金焼結体を作製した。

[0108] [表16]

符号	R1-T1-X系合金焼結体組成(mass%)								R1 (mass%)	[T1]/[X]
	R1		T1				X			
	Nd	Pr	Fe	Al	Si	Mn	B	C		
6-A	30.6	0.06	67.3	0.05	0.04	0.03	0.87	0.08	31.2	13.9

[0109] [R2-Ga-Cu系合金の準備]

合金の組成が表17に示す符号6-aの組成となるように実験例1と同様の方法でR2-Ga-Cu系合金を作製した。

[0110] [表17]

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

[0111] [熱処理]

表16の符号6-AのR1-T1-X系合金焼結体を切断、切削加工し、4.4mm×4.4mm×4.4mmの立方体とした。次に、図2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R1-T1-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R2-Ga-Cu系合金2と接触するように、表17に示す符号6-aのR2-Ga-Cu系合金を、符号6-AのR1-T1-X系合金焼結体のそれぞれの上下に配置した。

[0112] 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18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の全面を切削加工し、4.0mm×4.0mm×4.0mmの立方体状のサンプル（R-T-B系焼結磁石）を得た。

[0113] [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18に示す。表18の通り、R1-T1-X系合金焼結体における[T1]/[X]のmol比が13.0以上であれば、4.4mm×4.4mm×4.4mmと比較的大きな焼結体を用いた時も高い H_{cj} が得られていることがわかる。

[0114] [表18]

サンプル No.	作製条件						HcJ (kA/m)	備考	
	R1-T1-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]	符号	R2 (mol%)				[Cu]/ ([Ga]+[Cu])
6-1	6-A	31.2	13.9	6-a	75	0.5	500℃×4hr	2044	本発明例
6-2	6-A	31.2	13.9	6-a	75	0.5	500℃×8hr	2165	本発明例

[0115] 表18に示すサンプルNo. 6-1（本発明例）の断面を走査電子顕微鏡（SEM：日本電子製JCM-6000）で観察した。その結果、図3、図4に示す。図3は磁石表面近傍を観察した写真であり、図4は磁石中央部を観察した写真である。図3および図4に示すように、サンプルNo. 6-1（本発明例）では、磁石表面近傍から磁石中央部（表面から2.0mm以上の距離）まで100nm以上の厚い二粒子粒界が形成されていることがわかる。

[0116] 実験例7

焼結体の組成（AlとSiとMnを除く）が表19に示す符号7-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-X系合金焼結体を作製した。

[0117] [表19]

符号	R1-T1-X系合金焼結体組成(mass%)									R1 (mass%)	[T1]/[X]
	R1		T1					X			
	Nd	Pr	Fe	Ga	Al	Si	Mn	B	C		
7-A	30.7	0.55	66.5	0.20	0.08	0.05	0.02	0.87	0.05	31.3	14.2

[0118] 合金の組成が表20に示す符号7-aの組成となるように実験例1と同様の方法でR2-Ga-Cu系合金を作製した。

[0119] [表20]

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

[0120] R1-T1-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7-aのR2-Ga-Cu系合金と符号7-AのR1-T1-X系合金焼結体とが接触するよう配置し、表21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 2 1 に示す。表 2 1 の通り、Ga を添加した R 1－T 1－X 焼結体においても、 $[T 1] / [X]$ の mol 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。

[0121] [表21]

サンプル No.	作製条件						H _{cJ} (kA/m)	備考	
	R1-T1-X系合金焼結体			R2-Ga-Cu系合金					熱処理
	符号	R1 (mass%)	[T1]/ [X]	符号	R2 (mol%)	[Cu]/ ([Ga]+[Cu])			
7-1	7-A	31.3	15.2	7-a	75	0.5	500°C × 4h	1976	本発明例

[0122] 実験例 8

[R 1－T 1－X 系合金焼結体の準備]

R 1－T 1－X 系合金焼結体が、表 2 2 に示す符号 8－A から 8－C の組成（Si と Mn を除く）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。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 μ 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 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 5 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 1 0 7 0 °C ～ 1 0 9 0 °C で 4 時間保持して焼結したのち冷却した。その後、アルゴン雰囲気、8 0 0 °C で 2 時間保持することにより高温熱処理を行った後、室温まで冷却して、R 1－T 1－X 系焼結体を得た。R 1－T 1－X 系合金焼結体の密度は 7 . 5 M g / m³ 以上であった。得られた R 1－T 1－X 系合金焼結体の成分の分析結果を表 2 2 に示す。なお、表 2 2 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 2 2 における「[T 1] / [X]」は、T 1 を構成する各元素（不可避の不純物を含む、本実験例では S i、M n）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）との比（a / b）である。以下の全ての表も同様である。なお、表 2 2 の各組成を合計しても 1 0 0 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 2 2 に挙げた成分以外の成分が存在するためである。

[0123] [表22]

符号	R1-T1-X系合金焼結体組成 (mass%)									R1 (mass%)	[T1]/[X]
	R1		T1					X			
	Nd	Pr	Fe	Co	Cu	Ga	Al	B	C		
8-A	24.0	7.0	66.4	1.0	0.1	0.3	0.2	0.98	0.05	31.0	12.9
8-B	24.0	7.0	68.8	1.0	0.1	0.0	0.2	0.87	0.05	31.0	14.9
8-C	23.0	7.0	67.0	0.5	0.1	0.2	0.1	0.88	0.06	30.0	14.1

[0124] [R 2 - G a - C u 系合金の準備]

N d メタル、P r メタル、D y 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 3 に示す符号 8 - a から 8 - d 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 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 3 に示す。

[0125] [表23]

符号	R2-Ga-Cu系合金組成 (mol%)						R2 (mol%)	[Cu]/ ([Ga]+[Cu])
	Nd	Pr	Dy	Tb	Ga	Cu		
8-a	0.0	76.0	0.0	0.0	12.4	11.6	76.0	0.5
8-b	0.0	68.1	7.7	0.0	12.5	11.8	75.7	0.5
8-c	8.6	59.3	0.0	7.8	12.5	11.8	67.9	0.5
8-d	0.0	72.1	3.8	0.0	11.4	11.7	75.9	0.5

[0126] [熱処理]

表 1 の符号 8 - A から 8 - C の R 1 - T 1 - X 系合金焼結体を切断、切削加工し、7 . 4 m m × 7 . 4 m m × 7 . 4 m m の立方体とした。次に、この

焼結体の配向方向に垂直な面（二面）に、R 1－T 1－X系合金焼結体の 1 0 0 質量部に対して、R 2－G a－C u系合金を表 2 4 に示す割合で散布した。

[0127] その後、管状流気炉を用いて、5 0 P a に制御した減圧アルゴン中で、表 2 4 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の全面を 0. 2 m m ずつ切削加工し、7. 0 m m × 7. 0 m m × 7. 0 m m の立方体状のサンプル（R－T－B系焼結磁石）を得た。

[0128] [サンプル評価]

得られたサンプルを、3. 2 M A / m 以上のパルス磁界で着磁した後、パルス B－H トレーサー（東英工業製 V S M－5 S C－1 0 H F）を用いて、磁気特性を測定した。得られた残留磁束密度（ B_r ）および保磁力（ H_{cJ} ）の値を表 2 4 に示す。表 2 4 に示す様に、R 2－G a－C u系合金の散布量が 0. 2 5 質量部と非常に少ない場合でも、R 1－T 1－X系焼結体における $[T 1] / [X] \geq 13. 0$ の条件を満たす、サンプル 8－2～8－5 では、1 5 9 0 k A / m を超える高い H_{cJ} と、1. 3 7 T を超える高い B_r が両立できしており、非常に高い性能の磁石になっている。一方、R 1－T 1－X系焼結体における $[T 1] / [X] \geq 13. 0$ の条件を満たさないサンプル 8－1 では、高い H_{cJ} が得られない。

[0129] [表24]

サンプル No.	作製条件							Br (T)	HcJ (kA/m)	備考	
	R1-T1-X系合金焼結体			R2-Ga-Cu系合金			散布量[※]				熱処理
	符号	R1 (mass%)	[T1]/ [X]	符号	R2 (mol%)	[Cu]/ ([Ga]+[Cu])					
8-1	8-A	31.0	12.9	8-a	70.1	0.5	0.25質量部	500℃×4h	1.40	900	比較例
8-2	8-B	31.0	14.9	8-a	70.1	0.5	0.25質量部	500℃×4h	1.37	1640	本発明例
8-3	8-C	30.0	14.1	8-b	69.8	0.5	0.25質量部	500℃×4h	1.37	1690	本発明例
8-4	8-C	30.0	14.1	8-c	69.7	0.5	0.25質量部	500℃×4h	1.37	1750	本発明例
8-5	8-C	30.0	14.1	8-d	69.9	0.5	0.25質量部	500℃×4h	1.37	1590	本発明例

※[R1-T1-X系合金焼結体100質量部に対するR-Ga-Cu合金の散布量]

[※]R1-T1-X系合金焼結体100質量部に対するR-Ga-Cu合金の散布量

[0130] 実験例 9

[R 1 - T 1 - X 系合金焼結体の準備]

焼結体の組成（A l と S i と M n を除く）が表 2 5 に示す符号 9 - 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 1 - T 1 - X 系合金焼結体を作製した。

[0131] [表25]

符号	R1-T1-X系合金焼結体組成(mass%)									R1 (mass%)	[T1]/[X]
	R1		T1					X			
	Nd	Pr	Fe	Ga	Al	Si	Mn	B	C		
9-A	30.7	0.55	66.5	0.20	0.08	0.05	0.02	0.87	0.05	31.3	14.2

[0132] [R 2 - G a - C u 系合金の準備]

合金の組成が表 2 6 に示す符号 9 - a の組成となるように実験例 1 と同様の方法で R 2 - G a - C u 系合金を作製した。

[0133] [表26]

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

[0134] 表 2 5 の符号 9 - A の R 1 - T 1 - X 系合金焼結体を切断、切削加工し、
1 1 . 0 m m × 1 0 . 0 m m × 4 . 4 m m （配向方向）の直方体とした。次に、図 2 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 - 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（本実験例では 1 1 . 0 m m × 1 0 . 0 m m の面）が R 2 - G a - C u 系合金 2 と接触するように、表 2 6 に示す符号 9 - a の R 2 - G a - C u 系合金を、符号 9 - A の R 1 - T 1 - X 系合金焼結体のそれぞれの上下に配置した。

[0135] 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、
5 4 0 ° C で 4 時間保持したあと、- 1 0 ° C / 分で 5 0 0 ° C まで降温し、1 時間保持したあと冷却した。その後、外周刃切断機、表面研削盤を用いて加工し、4 . 0 m m × 4 . 0 m m × 4 . 0 m m の立方体状のサンプル（R - T - B 系焼結磁石）を得た。

[0136] [サンプル評価]

得られたサンプルを、3 . 2 M A / m のパルス磁界で着磁した後、室温と

140℃の磁気特性をBH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27に示す。表27の通り、R1-T1-X系合金焼結体における $[T1] / [X]$ のmol比が13.0以上であれば室温にて高い H_{cJ} が得られていることが分かる。さらに室温の H_{cJ} と140℃の H_{cJ} とで計算される温度係数 β が、Dyが添加された同程度の H_{cJ} を有する一般的なR-T-B系焼結磁石室温 ($\beta \div -0.50$ [%/℃]) に比べ優れていることがわかる。尚、前記 β は、 $\beta = (H_{cJ}(140^\circ\text{C}) - H_{cJ}(23^\circ\text{C})) / (140 - 23) / H_{cJ}(23^\circ\text{C}) \times 100$ として求めたものである。

[0137] [表27]

サンプル No.	作製条件						HcJ (kA/m) @23℃	HcJ (kA/m) @140℃	β (23℃- 140℃)	備考	
	R1-T1-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]	符号	R2 (mol%)	[Cu]/ ([Ga]+[Cu])					
9-1	9-A	31.3	14.2	9-a	75	0.5	540℃×4hr + 500℃×1hr	1887	823	-0.48	本発明例

[0138] 得られたサンプルの断面を走査電子顕微鏡 (SEM: 日本電子製JSM-7800F) で観察した。図5に得られたサンプルの表面付近の断面の反射電子像を、図6に得られたサンプルの中央部の断面の反射電子像を示す。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。またそれらの視野でコントラストの異なる各相の組成をエネルギー分散X線分光 (EDX: 日本電子製JED-2300 SD30) で分析した結果、粒界相から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/またはCuを含む、 $R_6T_{13}Z$ 相と解釈された。

[0139] 実験例10

[R1-T1-X系合金焼結体の準備]

R1-T1-X系合金焼結体が、表28に示す符号10-Aから10-Fの組成 (SiとMnを除く) 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D50 (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 μm の微粉碎粉末を作製した。前記微粉碎粉末に、潤滑剤としてステアリン酸亜鉛を微粉碎粉末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1020℃~1060℃で4時間保持して焼結した後急冷し、R1-T1-X系合金焼結体を得た。R1-T1-X系合金焼結体の密度は7.5 Mg/m³以上であった。得られたR1-T1-X系合金焼結体の成分の分析結果を表28に示す。なお、表28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。なお、焼結体の酸素量をガス融解-赤外線吸収法で測定した結果、すべて0.1 mass%前後であることを確認した。表28における「[T1]/[X]」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)との比(a/b)である。以下の全ての表も同様である。なお、表22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28に挙げた成分以外の成分が存在するためである。

[0140] [表28]

符号	R1-T1-X系合金焼結体組成(mass%)								R1 (mass%)	[T1]/[X]
	R1		T1				X			
	Nd	Pr	Fe	Al	Si	Mn	B	C		
10-A	29.8	0.18	68.3	0.02	0.06	0.02	0.88	0.10	30.0	13.8
10-B	29.3	0.19	68.8	0.02	0.06	0.02	0.89	0.09	29.5	13.8
10-C	28.5	0.19	69.9	0.04	0.05	0.02	0.90	0.07	28.7	14.1
10-D	27.7	0.16	70.6	0.05	0.05	0.02	0.92	0.08	27.9	13.8
10-E	26.0	0.15	72.4	0.04	0.05	0.02	0.93	0.08	26.2	14.0
10-F	25.0	0.16	73.2	0.04	0.05	0.03	0.93	0.08	25.2	14.1

[0141] [R2-Ga-Cu系合金の準備]

合金の組成が表 29 に示す符号 10-a の組成となるように実験例 1 と同様の方法で R2-Ga-Cu 系合金を作製した。

[0142] [表29]

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

[0143] 表 28 の符号 10-A から 10-F の R1-T1-X 系合金焼結体を切断、切削加工し、11.0mm×10.0mm×4.4mm（配向方向）の直方体とした。次に、図 2 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 R1-T1-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（本実験例では 11.0mm×10.0mm の面）が R2-Ga-Cu 系合金 2 と接触するように、表 29 に示す符号 10-a の R2-Ga-Cu 系合金を、符号 10-A から 10-F の R1-T1-X 系合金焼結体のそれぞれの上下に配置した。

[0144] 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 30 に示す熱処理温度で熱処理を行った後、冷却した。その後、外周刃切断機、表面研削盤を用いて加工し、4.0mm×4.0mm×4.0mm の立方体状のサンプル（R-T-B 系焼結磁石）を得た。

[0145] [サンプル評価]

得られたサンプルを、3.2MA/m のパルス磁界で着磁した後、磁気特性を BH 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 30 に示す。表 30 の通り、R1 が 27mass% 以上で R1-T1-X 系合金焼結体における [T1] / [X] の mol 比が 13.0 以上であれば高い H_{cJ} が得られていることが分かる。

[0146]

[表30]

サンプル No.	作製条件							HcJ (kA/m)	備考
	R1-T1-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]	符号	R2 (mol%)	[Cu]/ ([Ga]+[Cu])			
10-1	10-A	30.0	13.8	10-a	75	0.5	480℃×8hr	1967	本発明例
10-2	10-B	29.5	13.8	10-a	75	0.5	480℃×8hr	2036	本発明例
10-3	10-C	28.7	14.1	10-a	75	0.5	480℃×8hr	2002	本発明例
10-4	10-D	27.9	13.8	10-a	75	0.5	480℃×8hr	1976	本発明例
10-5	10-E	26.2	14.0	10-a	75	0.5	480℃×8hr	321	比較例
10-6	10-F	25.2	14.1	10-a	75	0.5	480℃×8hr	112	比較例

[0147] 実験例 1 1

[R 1 - T 1 - X系合金焼結体の準備]

焼結体の組成（AlとSiとMnを除く）が表31に示す符号11-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-X系合金焼結体を作製した。

[0148] [表31]

符号	R1-T1-X系合金焼結体組成(mass%)								R1 (mass%)	[T1]/[X]
	R1		T1				X			
	Nd	Pr	Fe	Al	Si	Mn	B	C		
11-A	30.6	0.06	67.3	0.05	0.04	0.03	0.87	0.08	31.2	13.9

[0149] [R 2 - G a - C u系合金の準備]

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32に示す符号11-aから11-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砕した後、目開き425μm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32に示す。

[0150] [表32]

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

[0151] [熱処理]

表 3 1 の符号 1 1 - A の R 1 - T 1 - 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 2 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 - 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 3 2 に示す符号 1 1 - a から 1 1 - c の R 2 - G a - C u 系合金を、符号 1 1 - A の R 1 - T 1 - X 系合金焼結体のそれぞれの上に配置した。

[0152] その後、管状流気炉を用いて、200 Pa に制御した減圧アルゴン中で、表 1 8 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の全面を切削加工し、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。

[0153] [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、4 MA/m まで磁界を付与した後、-4 MA/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 3 に示す。表 3 3 の通り、R 2 - G a - C u 系合金に Fe 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。また、サンプル No. 1 1 - 1 ~ 1 1 - 4 に示すように、熱処理の温度が 480 °C 以上 540 °C 以下の範囲の方がさらに高い H_{cJ} が得られている。

[0154] [表33]

サンプル No.	作製条件						HcJ (kA/m)	備考	
	R1-T1-X系合金焼結体組成			R2-Ga-Cu系合金組成					
	符号	R1 (mass%)	[T1]/ [X]	符号	R2 (mol%)	[Cu]/ ([Ga]+[Cu])			
11-1	11-A	31.2	13.9	11-a	73.9	0.5	460°C×8h	1784	本発明例
11-2	11-A	31.2	13.9	11-a	73.9	0.5	480°C×8h	1915	本発明例
11-3	11-A	31.2	13.9	11-a	73.9	0.5	520°C×8h	2031	本発明例
11-4	11-A	31.2	13.9	11-a	73.9	0.5	540°C×8h	1944	本発明例
11-5	11-A	31.2	13.9	11-b	71.3	0.5	520°C×8h	2020	本発明例
11-6	11-A	31.2	13.9	11-c	67.5	0.5	520°C×8h	2010	本発明例

[0155] 優先権主張の基礎となる特願 2015-150586（出願日：2015

7月30日)の出願当初における明細書に記載した、表1の1-F~1-Iおよび表10の4-A~4-Dおよび表13の5-A~5-Dおよび表16の6-A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

[0156] 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

- [0157]
- 1 R1-T1-X系合金焼結体
 - 2 R2-Ga-Cu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、

R₁-T₁-X系合金焼結体を準備する工程であって、R₁は希土類元素のうち少なくとも一種であり、かつNdを必ず含み、R₁-T₁-X系合金焼結体に含まれるR₁の比率は27mass%以上35mass%以下であり、T₁はFeまたはFeおよびMであり、MはGa、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Zr、Nb、Mo、Agからなる群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、[T₁]/[X]のmol比が13.0以上である、R₁-T₁-X系合金焼結体を準備する工程と、

R₂-Ga-Cu系合金を準備する工程であって、R₂は希土類元素のうち少なくとも一種であり、かつPrおよび/またはNdを必ず含み、R₂-Ga-Cu系合金に含まれるR₂の比率は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系合金を準備する工程と、

前記R₁-T₁-X系合金焼結体の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、真空または不活性ガス雰囲気中、450℃以上600℃以下の温度で熱処理をする工程と、

を含むR-T-B系焼結磁石の製造方法。

[請求項2]

前記R₁-T₁-XのT₁がFeとMであり、MはAl、Si、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Zr、Nb、Mo、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-X 系合金焼結体における [T 1] / [X] の m o l 比は 1 3. 6 以上である、請求項 1 または 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-X 系合金焼結体における [T 1] / [X] の m o l 比は 1 4 以上である、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-X 系合金焼結体中の重希土類元素は 1 m a s s % 以下である請求項 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] 前記 R 1-T 1-X 系合金焼結体を準備する工程は、原料合金を 1 μ m 以上 1 0 μ m 以下に粉砕した後、磁界中で成形し、焼結を行うことを含む、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] 前記 R 1-T 1-X 系合金焼結体を準備する工程は、前記焼結の後に 6 0 0 °C 超、焼結温度未満の温度で高温熱処理を行うことを含む、請求項 6 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 系合金は重希土類元素を含有していない請求項 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] R 2-G a-C u 系合金中の R 2 の 5 0 m o l % 以上が P r である請求項 8 に記載の R-T-B 系焼結磁石の製造方法。

[請求項10] R 2-G a-C u 系合金中の R 2 が P r のみからなる（不可避不純物を含む）請求項 8 に記載の R-T-B 系焼結磁石の製造方法。

[請求項11] R 2-G a-C u 系合金中の R 2 の一部が重希土類元素であり、前記重希土類元素の含有量が前記 R 2-G a-C u 系合金全体の 1 0 m o l % 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。

[請求項12] R 2-G a-C u 系合金中の R 2 の一部が重希土類元素であり、前

記重希土類元素の含有量が前記 $R_2 - Ga - Cu$ 系合金全体の 5 mol % 以下である請求項 11 に記載の $R - T - B$ 系焼結磁石の製造方法。

[請求項13] $R_2 - Ga - Cu$ 系合金において、 R_2 の一部が重希土類元素であり、かつ、重希土類元素を除いた R_2 全体の 50 mol % 以上が Pr である、請求項 11 または 12 に記載の $R - T - B$ 系焼結磁石の製造方法。

[請求項14] $R_2 - Ga - Cu$ 系合金において、 R_2 の一部が重希土類元素であり、かつ、重希土類元素を除いた R_2 が全て Pr である（不可避不純物を除く）、請求項 11 または 12 に記載の $R - T - B$ 系焼結磁石の製造方法。

[請求項15] 前記熱処理をする工程における温度は $480^{\circ}C$ 以上 $540^{\circ}C$ 以下である請求項 1 から 14 のいずれかに記載の $R - T - B$ 系焼結磁石の製造方法。

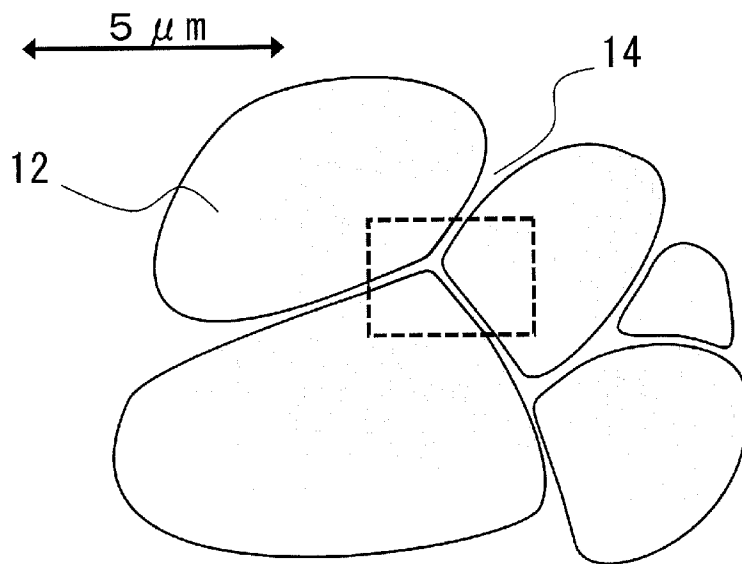
[請求項16] 前記熱処理をする工程において、 $R_1 - T_1 - X$ 系合金焼結体中の $R_{12}T_{14}X$ 相と $R_2 - Ga - Cu$ 系合金中から生成した液相とが反応することにより、焼結磁石内部の少なくとも一部に $R_6T_{13}Z$ 相（ Z は Ga および／または Cu を必ず含む）を生成させる請求項 1 から 15 のいずれかに記載の $R - T - B$ 系焼結磁石の製造方法。

[請求項17] 前記熱処理をする工程は、前記 $R_2 - Ga - Cu$ 系合金の粉末を前記 $R_1 - T_1 - X$ 系合金焼結体の表面の少なくとも一部に塗布および／または散布することにより、前記 $R_2 - Ga - Cu$ 系合金を前記 $R_1 - T_1 - X$ 系合金焼結体の表面の少なくとも一部に接触させることを含む、請求項 1 から 16 のいずれかに記載の $R - T - B$ 系焼結磁石の製造方法。

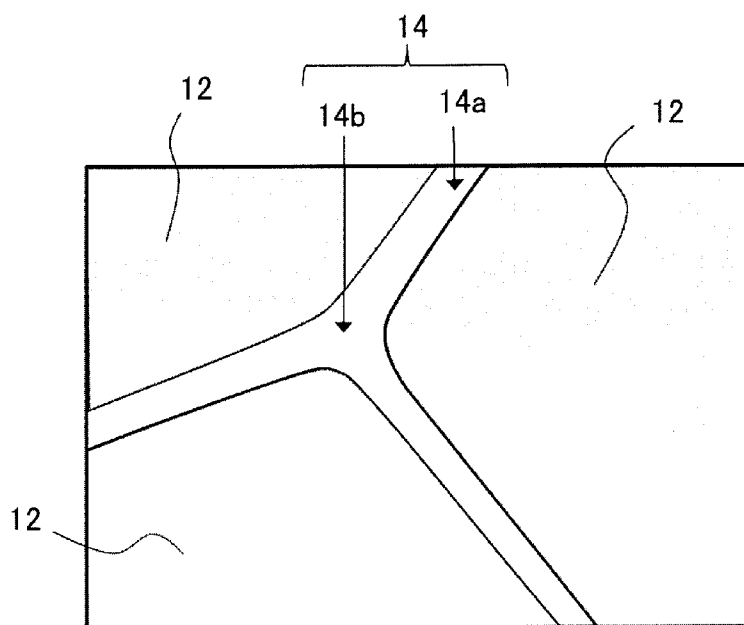
[請求項18] 前記 $R_1 - T_1 - X$ 系合金焼結体の前記表面上に散布および／または塗布される前記 $R_2 - Ga - Cu$ 系合金の粉末の量は、前記 $R_1 - T_1 - X$ 系合金焼結体 100 質量部に対して、0.2 質量部以上 0.

5 質量部以下である請求項 1 7 に記載の R－T－B 系焼結磁石の製造方法。

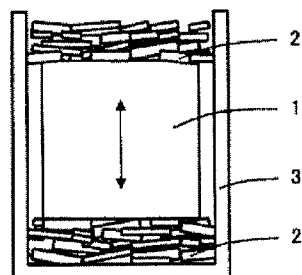
[図1A]



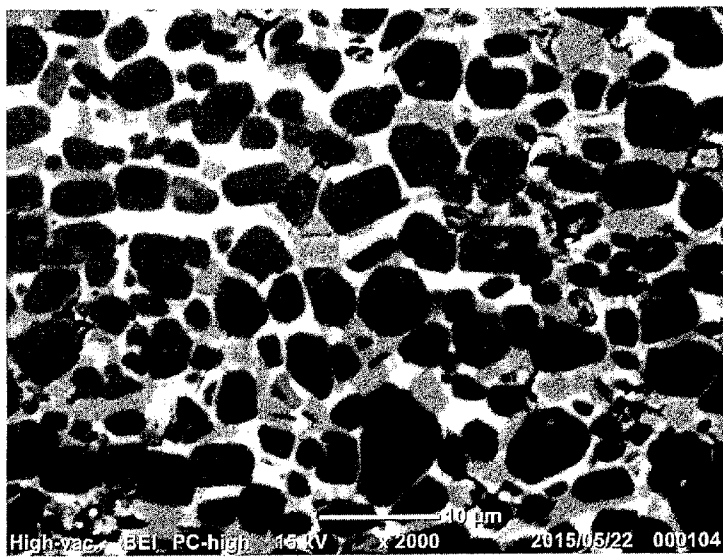
[図1B]



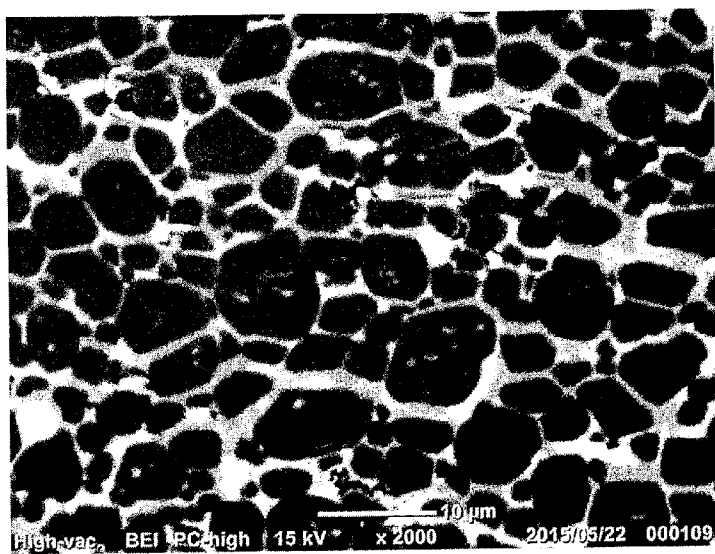
[図2]



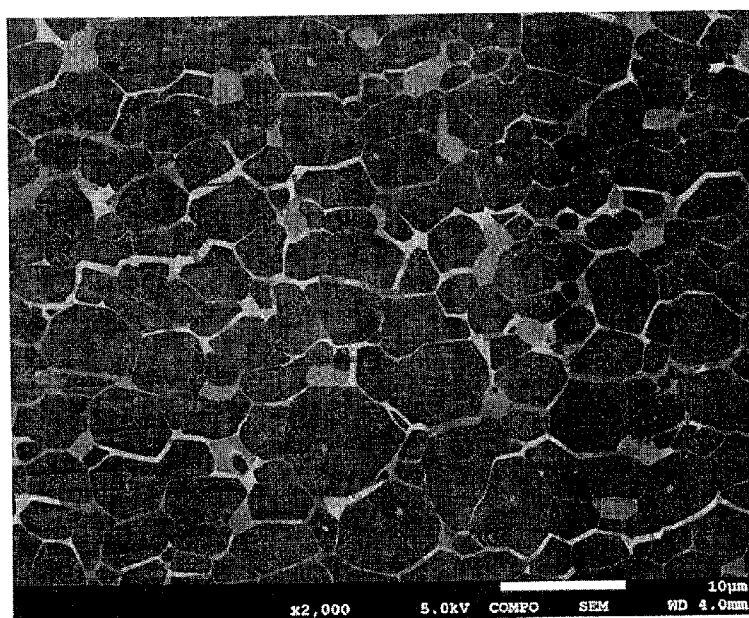
[図3]



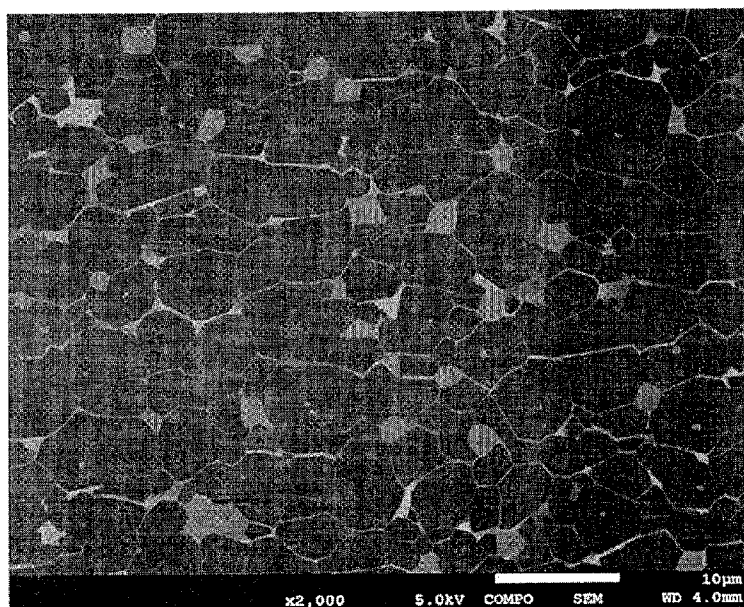
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/054398

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F41/02(2006.01)i, B22F3/00(2006.01)i, B22F3/24(2006.01)i, C22C28/00(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, B22F3/00, B22F3/24, C22C28/00, 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.
Y	WO 2012/036294 A1 (Toyota Motor Corp.), 22 March 2012 (22.03.2012), paragraphs [0005], [0023], [0030] to [0033], [0041], [0042] & US 2013/0078369 A1 paragraphs [0007], [0053] to [0055], [0074] to [0092], [0109] to [0111] & JP 5196080 B & EP 2618349 A1 & KR 10-2012-0135337 A & CA 2811451 A & CN 103098155 A & RU 2013111461 A	1-18

☒ 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
08 April 2016 (08.04.16)

Date of mailing of the international search report
19 April 2016 (19.04.16)

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/JP2016/054398

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/070847 A1 (Aichi Steel Works Ltd.), 16 June 2011 (16.06.2011), table 5 & US 2013/0009736 A1 table 5 & JP 2014-57075 A & JP 5472320 B & US 2012/0299675 A1 & WO 2011/070827 A1 & EP 2511916 A1 & EP 2511920 A1 & CN 102648502 A & CN 102640238 A	1-18
Y	WO 2015/020180 A1 (TDK Corp.), 12 February 2015 (12.02.2015), paragraphs [0057] to [0081], [0098] to [0101] (Family: none)	6, 7, 11-15, 17, 18
Y	JP 2014-150119 A (Hitachi Metals, Ltd.), 21 August 2014 (21.08.2014), paragraphs [0088], [0089], [0106], [0107] (Family: none)	11-15, 17, 18

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, B22F3/00(2006.01)i, B22F3/24(2006.01)i, C22C28/00(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, B22F3/00, B22F3/24, C22C28/00, 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
Y	WO 2012/036294 A1 (トヨタ自動車株式会社) 2012.03.22, 段落0005、0023、0030-0033、0041、0042 & US 2013/0078369 A1, 段落0007、0053-0055、0074-0092、0109-0111 & JP 5196080 B & EP 2618349 A1 & KR 10-2012-0135337 A & CA 2811451 A & CN 103098155 A & RU 2013111461 A	1-18
Y	WO 2011/070847 A1 (愛知製鋼株式会社) 2011.06.16, 表5 & US 2013/0009736 A1, 表5	1-18

☑ 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

08.04.2016

国際調査報告の発送日

19.04.2016

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

5 D

4 1 7 5

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
	& JP 2014-57075 A & JP 5472320 B & US 2012/0299675 A1 & WO 2011/070827 A1 & EP 2511916 A1 & EP 2511920 A1 & CN 102648502 A & CN 102640238 A	
Y	WO 2015/020180 A1 (TDK株式会社) 2015.02.12, 段落 0 0 5 7 - 0 0 8 1、0 0 9 8 - 0 1 0 1 (ファミリーなし)	6, 7, 11-15, 17, 18
Y	JP 2014-150119 A (日立金属株式会社) 2014.08.21, 段落 0 0 8 8、0 0 8 9、0 1 0 6、0 1 0 7 (ファミリーなし)	11-15, 17, 18