

(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  
2017 年 2 月 2 日(02.02.2017)



(10) 国際公開番号  
**WO 2017/018252 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01F 41/02* (2006.01) *H01F 1/057* (2006.01)  
*B22F 3/24* (2006.01) *H01F 1/08* (2006.01)  
*C22C 28/00* (2006.01) *C22C 38/00* (2006.01)  
*C23C 10/52* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/071015
- (22) 国際出願日: 2016 年 7 月 15 日(15.07.2016)
- (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 2015-149505 2015 年 7 月 29 日(29.07.2015) 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 7 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 三野 修嗣(MINO Shuji).
- (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 1 6 号 大阪証券取引所ビル 1 0 階 奥田国際特許事務所 Osaka (JP).

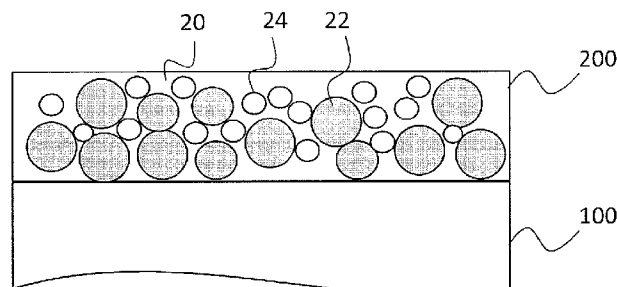
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,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

(54) 発明の名称: 希土類系焼結磁石の製造方法



(57) Abstract: A coating film 200 of a paste that contains a resin binder 20 and a mixed powder obtained by mixing a metal powder 22 and a metal compound powder 24 is formed on the surface of an R-T-B system sintered magnet 100. After that, the metal component in the coating film 200 is dispersed into the sintered magnet 100 by performing a heat treatment. The coating film 200 contains carbon that remains after the heat treatment, and the carbon content in the coating film 200 before the heat treatment is adjusted so that the value obtained by subtracting the carbon content in the mixed powder in the paste before the heat treatment from the carbon content remaining after the heat treatment is within the range from 0.07% by mass to 0.50% by mass (inclusive) of the whole coating film 200 after the heat treatment.

(57) 要約: 金属粉末 22 および金属化合物粉末 24 が混合された混合粉末と樹脂バインダ 20 とを含むペーストの塗布膜 200 を R-T-B 系焼結磁石 100 の表面に形成する。次に、熱処理を行うことによって塗布膜 200 中の金属成分を焼結磁石 100 の内部に拡散させる。塗布膜 200 は、熱処理工程後にも残存する炭素を含有し、かつ、残存する炭素の含有量から、ペーストに含まれていた混合粉末の熱処理前における炭素含有量を差し引いた値が、熱処理後における塗布膜 200 の全体の 0.07 質量%以上 0.50 質量%以下の範囲になるように、熱処理前における塗布膜 200 の炭素含有量が調整されている。

WO 2017/018252 A1

## 明 細 書

発明の名称：希土類系焼結磁石の製造方法

### 技術分野

[0001] 本開示は、希土類系焼結磁石の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002]  $R_2T_{14}B$ 型化合物を主相とする  $R-T-B$ 系焼結磁石は、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）や、ハイブリッド車搭載用モータ等の各種モータや家電製品等に使用されている。

[0003]  $R-T-B$ 系焼結磁石は、高温で固有保磁力  $H_{cJ}$ （以下、単に「 $H_{cJ}$ 」と表記する）が低下するため、不可逆熱減磁が起こる。不可逆熱減磁を回避するため、モータ用等に使用する場合、高温下でも高い  $H_{cJ}$ を維持することが要求されている。

[0004]  $R-T-B$ 系焼結磁石は、 $R_2T_{14}B$ 型化合物相中の  $R$ の一部を重希土類元素  $R_H$ （ $Dy$ 、 $Tb$ ）で置換すると、 $H_{cJ}$ が向上することが知られている。高温で高い  $H_{cJ}$ を得るためには、 $R-T-B$ 系焼結磁石中に重希土類元素  $R_H$ を多く添加することが有効である。しかし、 $R-T-B$ 系焼結磁石において、 $R$ として軽希土類元素  $R_L$ （ $Nd$ 、 $Pr$ ）を重希土類元素  $R_H$ で置換すると、 $H_{cJ}$ が向上する一方、残留磁束密度  $B_r$ （以下、単に「 $B_r$ 」と表記する）が低下してしまうという問題がある。また、重希土類元素  $R_H$ は希少資源であるため、その使用量を削減することが求められている。

[0005] そこで、近年、 $B_r$ を低下させないように、より少ない重希土類元素  $R_H$ によって  $R-T-B$ 系焼結磁石の  $H_{cJ}$ を向上させることが検討されている。例えば、重希土類元素  $R_H$ のフッ化物もしくは酸化物、各種の金属  $M$ または  $M$ 合金を、それぞれ、単独または混合して焼結磁石の表面に存在させ、その状態で熱処理することにより、 $H_{cJ}$ 上昇に寄与する重希土類元素  $R_H$ を磁石内に拡散させることが提案されている。

[0006] 特許文献1は、R酸化物、Rフッ化物、R酸フッ化物の粉末を用いることを開示している。

[0007] 特許文献2は、RM（MはAl, Cu, Zn, Gaなどから選ばれる1種以上）合金の粉末を用いることを開示している。

[0008] 特許文献3、4は、RM合金（MはAl, Cu, Zn, Gaなどから選ばれる1種以上）、M1M2合金（M1M2はAl, Cu, Zn, Gaなどから選ばれる1種以上）、およびRH酸化物の混合粉末を用いることにより、熱処理時にRM合金などによってRH酸化物を部分的に還元し、重希土類元素RHを磁石内に導入することが可能であることを開示している。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0009] 特許文献1：国際公開第2006/043348号

特許文献2：特開2008-263179号公報

特許文献3：特開2012-248827号公報

特許文献4：特開2012-248828号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0010] 上記の特許文献に開示されている方法では、粉末を焼結磁石表面に存在させるため、典型的には、粉末を水または有機溶剤に分散させたスラリーを製作し、このスラリー中に焼結磁石を浸漬した後に乾燥を行う。また、このようなスラリーをスプレーによって塗布する方法も用いられ得る。

[0011] 本発明者は、これらの粉末をバインダと混合したペーストを焼結磁石の表面に塗布する方法について検討したところ、熱処理の過程で塗布膜が焼結磁石表面から剥がれ、剥がれた部分に含まれる粉末中元素は焼結磁石内部に十分には拡散されないという問題が生じ得ることがわかった。

[0012] 本開示の実施形態は、塗布膜に含まれる粉末粒子から所望の元素を再現性良く塗布対象物内に拡散させることを可能にする。

## 課題を解決するための手段

- [0013] 本開示による希土類系焼結磁石の製造方法は、R－T－B系焼結磁石を用意する工程と、金属粉末および金属化合物粉末が混合された混合粉末と樹脂バインダとを含むペーストの塗布膜を前記R－T－B系焼結磁石の表面に形成する工程と、前記塗布膜が前記表面に形成された前記R－T－B系焼結磁石に対する熱処理を行うことによって前記塗布膜中の金属成分を前記R－T－B系焼結磁石の内部に拡散させる工程とを含み、前記塗布膜は、前記熱処理工程後にも残存する炭素を含有し、かつ、前記残存する炭素の含有量から、前記ペーストに含まれていた混合粉末の前記熱処理前における炭素含有量を差し引いた値が、前記熱処理後における前記塗布膜の全体の0.07質量%以上0.50質量%以下の範囲になるように、前記熱処理前における前記塗布膜の炭素含有量が調整されている。
- [0014] ある実施形態において、前記熱処理前における乾燥した塗布膜全体に対する前記混合粉末の割合は95質量%以上99質量%以下である。
- [0015] ある実施形態において、前記混合粉末は、RLM合金（RLはNdおよび／またはPr、MはCu、Fe、Ga、Co、Niから選ばれる1種以上）の金属粉末と、RHフッ化物（RHはDyおよび／またはTb）、RH酸フッ化物、およびRH酸化物の少なくとも1つの金属化合物粉末とを含有する。
- [0016] ある実施形態において、前記RLM合金の粉末は、前記混合粉末の全体の50質量%以上96質量%以下である。
- [0017] ある実施形態において、前記ペーストはカップリング剤を含有する。
- [0018] 前記残存する炭素の含有量は、前記ペーストとは反応しない部材上で乾燥された前記ペーストの膜を前記部材から剥がした後前記熱処理工程と同一の条件で熱処理した膜を対象として測定された炭素含有量であると定義される。

## 発明の効果

- [0019] 本開示の実施形態によると、粉末とバインダとを混合したペーストの塗布

膜が、熱処理工程によって剥がれることが防止されるため、塗布膜中の粉末から所望の元素を対象物に拡散することが歩留まり良く実現し得る。ある実施形態の態様では、粉末ペーストの塗布膜が焼結磁石表面から剥がれることが抑制または防止されるため、粉末中の所望の金属元素が歩留まり良く焼結磁石内に拡散し、 $H_c$ を向上させる効果を得ることができる。

### 図面の簡単な説明

[0020] [図1A]ペーストの塗布膜200をR-T-B系焼結磁石100の表面に形成し、乾燥工程を行った後の状態を模式的に示す断面図である。

[図1B]脱バインダ工程を行った後の塗布膜200を示す断面図である。

[図1C]熱処理により、金属粉末粒子22の融点以上の温度で保持された後の塗布膜200の状態を示す断面図である。

[図1D]熱処理が進行し、塗布膜200内の金属がR-T-B系焼結磁石100の表面から磁石内部に拡散している様子を模式的に示す断面図である。

[図2]熱処理の途中に塗布膜200の剥がれが生じた部分を模式的に示す断面図である。

[図3]塗布膜200の剥がれが生じた部分で熱処理の温度が上昇した状態を模式的に示す断面図である。

[図4]磁石特性を測定するため、R-T-B系焼結磁石100から切り出した磁石片の位置を破線で示す斜視図である。

[図5]表2の混合粉末の割合と表3の残留C量（混合粉末含有C量を引いたもの）を、バインダおよびカップリング剤の種類別に示したグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0021] ペースト塗布法による塗布・拡散において、ペースト中のバインダは、塗布の作業効率を高め、塗布量を均一化するという観点から必須である。しかし、バインダ中の成分、主に炭素（以下、単に「C」と表記する）は、金属元素の拡散による磁気特性向上には不要である。また、R-T-B系焼結磁石において、Cは不純物であり、磁石中に含まれた場合は磁気特性に悪影響を及ぼす。このため、ペーストを効率よく均一に塗布さえできれば、バイン

ダの役割は終了し、熱処理工程においては、できるだけ完全に脱バイндаが行われることが重要である、というのがこれまでの常識であった。

[0022] 本発明者は、前述のように熱処理の過程で金属元素拡散のための塗布膜が剥がれてしまい、塗布膜中の拡散成分が磁石中に十分拡散されないという問題を解決するために鋭意検討した。その結果、これまでの常識に反して、脱バイнда完了後の拡散熱処理中も塗布膜中にある程度の量でバイнда成分、すなわち適切な濃度のCを意図的に残留させることによって塗布膜の剥がれを抑制または防止できることを見出し、本発明を想到するに至った。

[0023] まず、混合粉末と樹脂バイндаとを含むペーストの塗布膜をR-T-B系焼結磁石の表面に形成した後、この塗布膜が乾燥および熱処理を経てどのように変化していくかを説明する。

[0024] 図1Aは、ペーストの塗布膜200をR-T-B系焼結磁石100の表面に形成し、乾燥工程を行った後の状態を模式的に示す断面図である。塗布膜（乾燥膜）200では、R-T-B系焼結磁石100の表面に沿って膜状に広がる樹脂バイнда20中に多数の金属粉末粒子22および金属化合物粉末粒子24が存在している。塗布直後の塗布膜200は、塗布しやすい適切な粘度を持ち、十分な流動性をまだ保持しているが、乾燥工程を行うことより、流動性はなくなる。

[0025] 図1Bは、温度T1で脱バイнда工程を行った後の塗布膜200の断面を示している。脱バイнда工程により、塗布膜200の樹脂バイнда20の大部分は熱分解や蒸発などによって失われるが、残存部分によって塗布膜（乾燥膜）200中の金属粉末粒子22および金属化合物粉末粒子24が保持される。塗布膜（乾燥膜）200は、R-T-B系焼結磁石100の表面に粘着または固着している。

[0026] 図1Cは、金属粉末粒子22の融点（T2）を超える温度（T3）で熱処理を行った後の塗布膜200の状態を示している。この状態では、金属粉末粒子22は溶融し、少なくとも一部が膜状に広がって金属化合物粉末粒子24と接触していると推定される。塗布膜200は、樹脂バイнда20の残存

物、金属粉末粒子 2 2 の熔融物、および金属化合物粉末粒子 2 4 が混在した膜の状態で R-T-B 系焼結磁石 1 0 0 の表面に固着している。

[0027] 塗布膜 2 0 0 が剥がれる場合は、温度 T 2 の付近で塗布膜 2 0 0 が反り、剥がれが生じ始める。塗布膜 2 0 0 が R-T-B 系焼結磁石の例えば上面に形成されている場合、温度 T 2 付近で反り始めた塗布膜 2 0 0 は、熱処理温度が更に上昇して温度 T 3 に達する過程で、軟化して再び R-T-B 系焼結磁石の上面に自然に付着することが起こり得る。しかし、塗布膜 2 0 0 が R-T-B 系焼結磁石の側面に形成されている場合、温度 T 2 付近で反り始めた塗布膜 2 0 0 が再び R-T-B 系焼結磁石の側面に付着することはない。また、塗布膜 2 0 0 が R-T-B 系焼結磁石の下面に形成されている場合、フラットな面で R-T-B 系焼結磁石が支持されている場合は、R-T-B 系焼結磁石の自重によって反りや剥がれは生じにくいものの、棒状や網目状の支持部材で支持される場合など、R-T-B 系焼結磁石の下方に空間が存在する場合には、その部分の膜が剥がれてしまい、再び付着することは無い。

[0028] 図 1 D は、温度 (T 3) で熱処理が進行し、塗布膜 2 0 0 内の金属 (例えば金属粉末粒子である R L M 合金由来の M や金属化合物粉末粒子である R H 化合物由来の R H) が R-T-B 系焼結磁石 1 0 0 の表面から磁石内部に拡散している様子を模式的に示している。このとき、R-T-B 系焼結磁石 1 0 0 の内部から表面に希土類元素が拡散し、相互拡散が生じている。このように、塗布膜が表面に形成された R-T-B 系焼結磁石に対する熱処理を行うことによって塗布膜中の金属成分を R-T-B 系焼結磁石の内部に拡散させることが可能になる。

[0029] 図 2 は、熱処理の途中に塗布膜 2 0 0 の剥がれが生じた部分を模式的に示す断面図である。図 3 は、塗布膜 2 0 0 の剥がれが生じた部分における熱処理温度 T 3 の状態を模式的に示している。図 2 および図 3 に示されるように、塗布膜 2 0 0 に剥がれが生じると、塗布膜 2 0 0 と R-T-B 系焼結磁石 1 0 0 との間に隙間が発生するため、塗布膜 2 0 0 に含まれる金属成分を R

ーＴ－Ｂ系焼結磁石１００内に均一に拡散させることができなくなる。

[0030] 本開示の限定的ではない例示的な実施形態における希土類系焼結磁石の製造方法は、Ｒ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石を用意する工程と、混合粉末と樹脂バインダとを含むペーストの塗布膜を前記Ｒ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石の表面に形成する工程とを含む。この混合粉末は、金属粉末と金属化合物粉末とが混合された状態にある粉末である。なお、金属粉末の「金属」は、１種類の金属元素から構成されている必要は無く、「合金（metal alloy）」であってもよい。

[0031] 更に、本実施形態における希土類系焼結磁石の製造方法は、上述の塗布膜が表面に形成されたＲ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石に対する熱処理を行うことによって塗布膜中の金属成分をＲ－Ｔ－Ｂ系焼結磁石の内部に拡散させる工程を含む。

[0032] 本開示の実施形態において、塗布膜は、熱処理工程後にも残存する炭素（残留Ｃ）を含有する。この熱処理後の塗布膜に残存する炭素の含有量（残留Ｃ量）から、ペーストに含まれていた混合粉末の熱処理前における炭素含有量を差し引いた値が、熱処理後における塗布膜の全体の０．０７質量％以上０．５０質量％以下の範囲になるように、熱処理前における塗布膜の炭素含有量が調整されている。言い換えると、熱処理後の塗布膜に残存する炭素の含有量（残留Ｃ量）から、ペーストに含まれていた混合粉末の熱処理前における炭素含有量を差し引いた値は、熱処理後において、塗布膜の全体の０．０７質量％以上０．５０質量％以下の範囲にある。

[0033] ここで、熱処理工程後の塗布膜中に残存する炭素の含有量（質量）をＸとし、ペーストに含まれていた混合粉末の熱処理前における炭素含有量（質量）をＹとする。また、熱処理後における塗布膜の全体の質量をＺとする。熱処理前におけるペーストの炭素含有量は、ペーストを構成する混合粉末および樹脂バインダなどの組成物が含有する炭素の量に依存する。また、熱処理により、ペースト中の炭素の一部が熱分解や蒸発などによって消失するため、熱処理の温度および時間に応じて、熱処理後の塗布膜が含有する炭素の量

は異なり得る。しかしながら、本発明者が検討した結果、最終的に得られる  $(X - Y) / Z$  が 0.07 質量%以上 0.50 質量%以下という狭い範囲内にある場合に関り、塗布膜の剥がれが防止されることがわかった。これは、所定の条件範囲で熱処理を行う場合、 $(X - Y) / Z$  の値によって塗布膜の挙動を予想できることを意味し、 $(X - Y) / Z$  を指標として、ペーストの組成を調整して塗布膜の剥がれを防止することが可能になる。

[0034] なお、実際の希土類系焼結磁石の表面にペーストの塗布膜を形成した場合、熱処理中に混合粉末が希土類系焼結磁石と反応するため、X および Z の値を正しく測定することが困難であり得る。このため、本開示によれば、 $(X - Y) / Z$  の値を求めるとき、混合粉末との反応性が低い物質の表面にペーストの塗布膜を形成し、所定の熱処理を行った後、X および Z を測定する。混合粉末との反応性が低い物質は、任意であるが、例えば、厚さが 0.05 mm ~ 0.2 mm 程度の PET (ポリエチレンテレフタレート) などの樹脂フィルムが用いられ得る。

[0035] 以下、本実施形態における希土類系焼結磁石の製造方法の各工程を説明する。

[0036] (1) ペースト作製

前述したように、熱処理工程後の塗布膜中に残存する炭素の含有量 (質量) X、ペーストに含まれていた混合粉末の熱処理前における炭素含有量 (質量) Y、熱処理後における塗布膜の全体の質量 Z によって表現される指標値  $(X - Y) / Z$  が 0.07 質量%以上 0.50 質量%以下の範囲内に入るように、バインダの種類、混合粉末との配合量、添加するカップリング剤の種類、添加量などを調整する。作業性向上の為ペーストに有機溶剤や水などの溶媒を混合してペーストの粘度を調整してもよい。有機溶剤中の C は塗布膜を乾燥する際にほぼ完全に蒸発して除去されるため、前記 C 量には影響しない。

[0037]  $(X - Y) / Z$  が 0.07 質量%未満であると、脱バインダ後から熱処理終了までの間に塗布膜の剥がれが生じ、塗布膜中の混合粉末が磁石に接しな

い状態となる。このため、これらが磁石内に十分拡散されず、 $H_{cJ}$ の向上が少なくなる。また  $(X-Y)/Z$  が 0.50 質量%を超えると、塗布膜中の混合粉末の割合が低くなり、十分に  $H_{cJ}$  を向上させるだけの混合粉末を熱処理前に磁石表面に保持できなくなる。

[0038] バインダの種類、および、必要に応じて添加され得るカップリング剤の種類は特に制限されない。例えば、バインダとしては PVA やエチルセルローズ、カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤などが用いられ得る。

[0039] 混合粉末、バインダ、およびカップリング剤の配合比は、乾燥膜の状態において、混合粉末が全体の 95～99% を占めるように調整され得る。カップリング剤の添加量は、バインダとなる樹脂に対して 0～85% となるように配合され得る。しかし、この配合比にすれば  $(X-Y)/Z$  が常に 0.07 質量%以上 0.50 質量%以下の範囲内に含まれるわけではない。バインダおよびカップリング剤の種類によって残留 C 量は異なるからである。このため、現実にはペーストを構成する混合粉末、バインダ、およびカップリング剤の種類および配合比率を変化させ、熱処理後の残留 C 量を測定して  $(X-Y)/Z$  を求める必要がある。そして、求めた  $(X-Y)/Z$  が 0.07 質量%以上 0.50 質量%以下の範囲内になるようなペーストの条件を選択すればよい。

[0040] しかし、R-T-B 系焼結磁石表面の塗布膜における成分の空間的分布および濃度は、熱処理の過程において、変化する可能性がある。これは、塗布膜中の金属成分が R-T-B 系焼結磁石中に拡散する影響を受けるためである。その結果、必ずしも各成分が塗布膜内において厚さ方向に均一に存在していないことが分かっている。具体的には、塗布膜中の炭素濃度は、磁石表面に接する側よりも磁石表面からは反対側の表層部において高い傾向にあるようである。また、塗布膜に剥がれが生じない場合、塗布膜のみを R-T-B 系焼結磁石表面からすべて剥がして塗布膜中の C 量を測定することは極めて困難である。このため、R-T-B 系焼結磁石表面の塗布膜中の残留 C 量

を正確に測定することは難しい。

[0041] 本開示の方法では、例えば樹脂フィルム上にペーストを塗布して乾燥させ、乾燥膜（ペーストの塗布膜が乾燥した膜）を得る。そして、この乾燥膜を熱処理した後、残留C量を測定する。そして、熱処理後の塗布膜に含まれる残留C量から、混合粉末中に含まれていたC量を減算した値が、上記の範囲内に含まれるようにペーストの構成を決定する。

[0042] 残留C量は熱処理終了時に測定して決定することができる。しかし、本発明者らの実験によれば、熱処理開始時（磁石温度が熱処理温度に到達した時点）から熱処理終了時までの間で乾燥膜中のC量はほとんど変化しないことが確かめられている。さらには、熱処理前に行う脱バイнда処理終了後から熱処理終了時までの間でも、乾燥膜中のC量はほとんど変化しないことも確かめられている。したがって、これらの期間に乾燥膜中のC量を測定しても、熱処理終了時の残留C量を正確に推定することが可能である。

[0043] このように、熱処理工程後にも塗布膜に残存する炭素の含有量（残留C量）は、熱処理前に行う脱バイнда処理終了時から、拡散のための熱処理終了時までの期間の任意のタイミングで測定され得る。しかし、本開示では、「熱処理工程後にも塗布膜に残存する炭素の含有量（残留C量）」の値を明確に定義するため、「残留C量」の値は、ペーストとは反応しないシート上で乾燥されたペーストの膜（ペーストの乾燥膜）を前記部材から剥がした後前記熱処理工程と同一の条件で熱処理した膜を対象として測定された炭素含有量であると定義する。

[0044] ペーストに含まれる混合粉末は、金属粉末と金属化合物粉末とが混合された状態にある粉末である。この混合粉末の内容は、どのような金属元素をR-T-B系焼結磁石の内部に導入するかによって異なる。重希土類元素RHをR-T-B系焼結磁石内に拡散する場合を例にとり、混合粉末の具体例を以下に説明する。

[0045] [金属粉末]

拡散助剤として機能するRLM合金の粉末を用いることができる。RLと

してはR H化合物を還元する効果の高い軽希土類元素が適している。また、R LもMも磁石中に拡散して $H_{cJ}$ を向上させる効果を持つ場合があるが、主相結晶粒内部にまで拡散しやすく $B_r$ を低下させやすい元素は避けるべきである。このR H化合物を還元する効果が高く、主相結晶粒内部に拡散しにくいという観点から、R LはN dおよび／またはP r、MはC u、F e、G a、C o、N i、A lから選ばれる1種以上とする。中でもN d－C u合金やN d－F e合金を用いると、N dによるR H化合物の還元能力が効果的に発揮されるので好ましい。また、R L M合金はR Lを50原子%以上含み、かつ、その融点が熱処理温度以下の合金を用いる。このようなR L M合金は、熱処理時にR H化合物を効率よく還元し、より高い割合で還元されたR HがR－T－B系焼結磁石中に拡散して少量でも効率よくR－T－B系焼結磁石の $H_{cJ}$ を向上させることができる。R L M合金の粉末の粒度は500  $\mu m$ 以下が好ましい。

[0046] [金属化合物粉末]

拡散剤として機能するR H化合物（R HはD yおよび／又はT b、R H化合物はR Hフッ化物、R H酸化物、R H酸フッ化物から選ばれる1種または2種以上）の粉末を用いることができる。中でもR Hフッ化物がR L M合金によって還元されやすく $H_{cJ}$ 向上効果が大きいので好ましい。R H化合物の粉末の粒度は100  $\mu m$ 以下が好ましい。なお、本発明におけるR H酸フッ化物は、R Hフッ化物の製造工程における中間物質としてR Hフッ化物に含まれるものであってもよい。

[0047] 粉末状態にあるR L M合金およびR H化合物のR－T－B系焼結磁石の表面における存在比率（熱処理前）は、質量比率でR L M合金：R H化合物＝96：4～50：50とすることができる。すなわち、ペーストに含まれる混合粉末全体のうちR L M合金の粉末は50質量%以上96質量%以下とすることができる。存在比率はR L M合金：R H化合物＝95：5～60：40であり得る。すなわち、R L M合金の粉末は、前記混合粉末の全体の60質量%以上95質量%以下であり得る。R L M合金とR H化合物をこの質量

比率で混合して使用すると、R L M合金がR H化合物を効率よく還元する。その結果、十分に還元されたR HがR-T-B系焼結磁石中に拡散し、少ないR H量で $H_c$ を大きく向上させることができる。本開示の実施形態において、R L M合金およびR H化合物の粉末以外の粉末（第三の粉末）がR-T-B系焼結磁石の表面に存在することを必ずしも排除しないが、第三の粉末がR H化合物中のR HをR-T-B系焼結磁石の内部に拡散することを阻害しないように留意する必要がある。R-T-B系焼結磁石の表面に存在する粉末全体に占める「R L M合金およびR H化合物」の粉末の質量比率は、70%以上であることが望ましい。

[0048] (2) R-T-B系焼結磁石母材の準備

重希土類元素R Hの拡散の対象とするR-T-B系焼結磁石母材を準備する。本明細書では、わかりやすさのため、重希土類元素R Hの拡散の対象とするR-T-B系焼結磁石をR-T-B系焼結磁石母材と厳密に称することがあるが、「R-T-B系焼結磁石」の用語はそのような「R-T-B系焼結磁石母材」を含むものとする。このR-T-B系焼結磁石母材は公知のものが使用でき、例えば以下の組成を有する。

希土類元素R：12～17原子%

B（B（ボロン）の一部はC（カーボン）で置換されていてもよい）：5～8原子%

添加元素M'（Al、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Hf、Ta、W、Pb、およびBiからなる群から選択された少なくとも1種）：0～2原子%

T（Feを主とする遷移金属元素であって、Coを含んでもよい）および不可避不純物：残部

ここで、希土類元素Rは、主として軽希土類元素RL（Nd、Prから選択される少なくとも1種の元素）であるが、重希土類元素を含有していてもよい。なお、重希土類元素を含有する場合は、DyおよびTbの少なくとも一方を含むことが好ましい。

[0049] 上記組成の R-T-B 系焼結磁石母材は、任意の製造方法によって製造される。

[0050] (3) 塗布膜形成

R-T-B 系焼結磁石の表面に塗布膜を形成する方法の例は、塗布法（印刷法）、浸漬法、スプレー法などであり得る。塗布膜の厚さは、例えば 0.05～0.5 mm の範囲に設定され得る。R-T-B 系焼結磁石の表面に存在させる粉末中の R H 元素の量は、磁石表面 1 mm<sup>2</sup>あたり 0.03～0.35 mg であることが好ましく、0.05～0.25 mg であることが更に好ましい。このような値を実現するように塗布膜の厚さが調整され得る。

[0051] (4) 乾燥

R-T-B 系焼結磁石の表面に塗布膜を形成した後、塗布膜は例えば 80～100℃の温度で30分から3時間の間、保持され、乾燥される。

[0052] (5) 脱バインダ

乾燥の後、塗布膜は例えば 350～450℃の温度（T1）で1～4時間の間、熱処理される。この熱処理により、塗布膜中のバインダの大部分が熱分解や蒸発などによって消失する。

[0053] (6) 拡散熱処理

次に、塗布膜に含まれる金属粉末粒子の融点（T2）を超える温度（T3）、例えば 500～1000℃で、10分～72時間の熱処理を行うことにより、塗布膜中の金属成分を R-T-B 系焼結磁石の表面から内部に拡散させる。

[0054] 本開示の実施形態では、例えば R L M 合金の粉末と R H 化合物の粉末とを R-T-B 系焼結磁石の表面に存在させた状態で熱処理を行うことができる。熱処理の開始後、R L M 合金の粉末は溶融するため、R L M 合金が熱処理中に常に「粉末」の状態を維持する必要は無い。熱処理の雰囲気は真空または不活性ガス雰囲気が好ましい。

[0055] (7) 表面研削

次に、塗布膜の表面から例えば 50～500 μm 程度の深さまで研削し、

塗布膜およびR-T-B系焼結磁石の表層を除去する。

[0056] [実施例1]

・C量の測定

下記の表1に示す条件で、混合粉末、バインダ、カップリング剤、および溶媒を配合し、ペーストを作製した。これらの配合比率は、表1においてmass%（質量%）で示されている。

[0057] 本実施例における混合粉末は、RLM合金粉末とRHフッ化物粉末とを質量比60:40で混合して作製した。RLM合金粉末は、遠心アトマイズ法で作製した粒径150 $\mu$ m以下のNd<sub>70</sub>Cu<sub>30</sub>合金粒子から構成されている。RHフッ化物粉末は、粒径100 $\mu$ m以下のTbF<sub>3</sub>粒子から構成されている。

[0058] 本実施例で用いたバインダは、表1に示すように、EC（エチルセルロース）またはPVA（ポリビニルアルコール）である。また、カップリング剤は、エポキシ系SC（シランカップリング剤）、アミノ系SC、アミノ系TC（チタネート系カップリング剤）、ビニル系SC、アルキル系SC、またはメタクリル系SCである。溶媒は、バインダがエチルセルロースの場合、エタノールであり、バインダがポリビニルアルコールの場合、純水であった。

[0059]

[表1]

| サンプル<br>No | 混合粉末<br>(質量%) | バインダ |       | カップリング剤  |       | 溶媒<br>(質量%) |
|------------|---------------|------|-------|----------|-------|-------------|
|            |               | 種類   | (質量%) | 種類       | (質量%) |             |
| 1          | 90.0          | EC   | 0.5   | なし       |       | 9.5         |
| 2          | 80.0          | EC   | 1.0   | なし       |       | 19.0        |
| 3          | 80.0          | EC   | 1.6   | なし       |       | 18.4        |
| 4          | 80.0          | EC   | 2.7   | なし       |       | 17.3        |
| 5          | 90.0          | EC   | 0.5   | エポキシ系SC  | 0.1   | 9.4         |
| 6          | 85.0          | EC   | 0.5   | エポキシ系SC  | 0.2   | 14.3        |
| 7          | 85.0          | EC   | 0.75  | エポキシ系SC  | 0.1   | 14.2        |
| 8          | 85.0          | EC   | 0.5   | エポキシ系SC  | 0.4   | 14.1        |
| 9          | 80.0          | EC   | 1.0   | エポキシ系SC  | 0.4   | 18.6        |
| 10         | 80.0          | EC   | 1.0   | エポキシ系SC  | 0.8   | 18.2        |
| 11         | 70.0          | EC   | 1.5   | エポキシ系SC  | 0.4   | 28.1        |
| 12         | 70.0          | EC   | 1.5   | エポキシ系SC  | 0.8   | 27.7        |
| 13         | 90.0          | EC   | 0.5   | アミノ系SC   | 0.1   | 9.4         |
| 14         | 85.0          | EC   | 0.75  | アミノ系SC   | 0.1   | 14.2        |
| 15         | 85.0          | EC   | 0.75  | アミノ系SC   | 0.3   | 13.95       |
| 16         | 80.0          | EC   | 1.0   | アミノ系SC   | 0.4   | 18.6        |
| 17         | 85.0          | EC   | 0.75  | アミノ系TC   | 0.3   | 13.95       |
| 18         | 80.0          | EC   | 1.0   | アミノ系TC   | 0.4   | 18.6        |
| 19         | 90.0          | EC   | 0.5   | ビニル系SC   | 0.1   | 9.4         |
| 20         | 85.0          | EC   | 0.75  | ビニル系SC   | 0.1   | 14.2        |
| 21         | 85.0          | EC   | 0.75  | ビニル系SC   | 0.3   | 13.95       |
| 22         | 80.0          | EC   | 1.0   | ビニル系SC   | 0.4   | 18.6        |
| 23         | 80.0          | EC   | 1.0   | アルキル系SC  | 0.4   | 18.6        |
| 24         | 80.0          | EC   | 1.0   | メタクリル系SC | 0.4   | 18.6        |
| 25         | 90.0          | PVA  | 0.5   | なし       |       | 9.5         |
| 26         | 90.0          | PVA  | 1.0   | なし       |       | 9.0         |
| 27         | 80.0          | PVA  | 2.0   | なし       |       | 18.0        |

[0060] 作製したペーストを厚さが70  $\mu\text{m}$ のPETフィルムに塗布し、90℃で1hr乾燥した。乾燥後のペーストを「乾燥膜」と称する。計算によって求めた乾燥膜中のそれぞれの成分の割合は表2の通りである。

[0061]

[表2]

| サンプル<br>No | 混合粉末<br>(質量%) | バインダ<br>(質量%) | カップリング剤<br>(質量%) |
|------------|---------------|---------------|------------------|
| 1          | 99.45         | 0.55          | 0                |
| 2          | 98.77         | 1.23          | 0                |
| 3          | 98.04         | 1.96          | 0                |
| 4          | 96.74         | 3.26          | 0                |
| 5          | 99.34         | 0.55          | 0.11             |
| 6          | 99.18         | 0.58          | 0.23             |
| 7          | 99.01         | 0.87          | 0.12             |
| 8          | 98.95         | 0.58          | 0.47             |
| 9          | 98.28         | 1.23          | 0.49             |
| 10         | 97.80         | 1.22          | 0.98             |
| 11         | 97.36         | 2.09          | 0.56             |
| 12         | 96.82         | 2.07          | 1.11             |
| 13         | 99.34         | 0.55          | 0.11             |
| 14         | 99.01         | 0.87          | 0.12             |
| 15         | 98.78         | 0.87          | 0.35             |
| 16         | 98.28         | 1.23          | 0.49             |
| 17         | 98.78         | 0.87          | 0.35             |
| 18         | 98.28         | 1.23          | 0.49             |
| 19         | 99.34         | 0.55          | 0.11             |
| 20         | 99.01         | 0.87          | 0.12             |
| 21         | 98.78         | 0.87          | 0.35             |
| 22         | 98.28         | 1.23          | 0.49             |
| 23         | 98.28         | 1.23          | 0.49             |
| 24         | 98.28         | 1.23          | 0.49             |
| 25         | 99.45         | 0.55          | 0                |
| 26         | 98.90         | 1.10          | 0                |
| 27         | 97.56         | 2.44          | 0                |

[0062] 乾燥膜をPETフィルムから剥がした後、乾燥膜をMo板上に載せ、熱処理装置内で常温から10℃/minで400℃まで昇温し、400℃で2時間の熱処理を行った。その後、更に10℃/minで900℃まで昇温した後、900℃で8時間の熱処理を行った。これらの熱処理の条件は、ペーストを実際にR-T-B系焼結磁石の表面に塗布して塗布膜を形成した後に行う熱処理の条件と同一に設定される。

[0063] 熱処理後に冷却して得られたサンプル中の残留C量を、高周波誘導加熱式炭素分析装置（堀場製作所社製：EMIA-920V2）によって測定した。サンプル中の残留C量、熱処理前の混合粉末に含まれていたC量、および、それらの差を表3に示す。

[0064]

[表3]

| サンプル<br>No | 残留C量<br>(質量%) | 混合粉末含有C量<br>(質量%) | 差<br>(質量%) |
|------------|---------------|-------------------|------------|
| 1          | 0.06          | 0.02              | 0.04       |
| 2          | 0.08          | 0.02              | 0.06       |
| 3          | 0.11          | 0.02              | 0.09       |
| 4          | 0.20          | 0.02              | 0.18       |
| 5          | 0.06          | 0.02              | 0.04       |
| 6          | 0.08          | 0.02              | 0.06       |
| 7          | 0.07          | 0.02              | 0.05       |
| 8          | 0.07          | 0.02              | 0.05       |
| 9          | 0.09          | 0.02              | 0.07       |
| 10         | 0.12          | 0.02              | 0.1        |
| 11         | 0.11          | 0.02              | 0.09       |
| 12         | 0.15          | 0.02              | 0.13       |
| 13         | 0.07          | 0.02              | 0.05       |
| 14         | 0.08          | 0.02              | 0.06       |
| 15         | 0.13          | 0.02              | 0.11       |
| 16         | 0.21          | 0.02              | 0.19       |
| 17         | 0.25          | 0.02              | 0.23       |
| 18         | 0.31          | 0.02              | 0.29       |
| 19         | 0.07          | 0.02              | 0.05       |
| 20         | 0.08          | 0.02              | 0.06       |
| 21         | 0.19          | 0.02              | 0.17       |
| 22         | 0.16          | 0.02              | 0.14       |
| 23         | 0.11          | 0.02              | 0.09       |
| 24         | 0.13          | 0.02              | 0.11       |
| 25         | 0.07          | 0.02              | 0.05       |
| 26         | 0.09          | 0.02              | 0.07       |
| 27         | 0.17          | 0.02              | 0.15       |

[0065] 表3において、「残留C量」は $X/Z$ に相当し、「混合粉末含有C量」は $Y/Z$ に相当する。表3の「差」は、「残留C量」－「混合粉末含有C量」であり、 $X/Z - Y/Z = (X - Y) / Z$ に相当している。

[0066] 次に、ペーストを塗布する対象であるR－T－B系焼結磁石について説明する。

[0067] まず、公知の方法で、組成比 $Nd = 13.4$ 、 $B = 5.8$ 、 $Al = 0.5$ 、 $Cu = 0.1$ 、 $Co = 1.1$ 、残部＝Fe（原子%）のR－T－B系焼結磁石を作製した。これを機械加工することにより、 $5.7\text{ mm} \times 15.6\text{ mm}$

m×70.2mmのR-T-B系焼結磁石母材を得た。得られたR-T-B系焼結磁石母材の磁気特性をB-Hトレーサーによって測定したところ、 $H_{cJ}$ は1052kA/m、 $B_r$ は1.45Tであった。なお、R-T-B系焼結磁石母材の不純物量をガス分析装置によって測定したところ、酸素が740ppm、窒素が490ppm、炭素が880ppmであった。

[0068] 表1に示す種類および配合比で作製したペーストを、上記のR-T-B系焼結磁石母材の15.6mm×70.2mmの大きさの表面にスクリーン印刷法によって塗布した。塗布量は1mm<sup>2</sup>あたりのTb量が0.07mgとなるように調整した。塗布後、90℃で1時間乾燥した。同様にR-T-B系焼結磁石母材の反対側の面にもペーストを塗布し、乾燥した。

[0069] ペーストの塗布膜（乾燥膜）が両面に形成されたR-T-B系焼結磁石を塗布面が垂直面となるように立てて、熱処理を行った。具体的には、常温から10℃/minで400℃まで昇温した後、400℃で2時間の熱処理を行い、更に、10℃/minで900℃まで昇温した後、900℃で8時間の熱処理を施した。

[0070] 熱処理後の塗膜剥がれの状況を評価した。また、R-T-B系焼結磁石の15.6mm×70.2mmの面を両面から均等に機械加工にて除去して厚さを5.3mmとしてから、図4に示すR-T-B系焼結磁石100の破線で囲まれた部分100aから5.3mm×7.0mm×7.0mmの磁石片を切り出し、B-Hトレーサーによって磁気特性を測定した。剥がれの評価結果（剥がれあり＝×、剥がれ無＝○）、磁気特性の測定値および総合評価を表4に示す。なお、剥がれが生じたサンプルでは、全て、図4に示す斜線部分を含んだ部分が剥がれていた（裏側の面も同じ）。

[0071]

[表4]

| サンプル<br>No | 熱処理後の<br>塗膜剥がれ | 磁気特性            |                        |           | 総合評価 |
|------------|----------------|-----------------|------------------------|-----------|------|
|            |                | $H_{cJ}$ (kA/m) | $\angle H_{cJ}$ (kA/m) | $B_r$ (T) |      |
| 1          | ×              | 1319            | 267                    | 1.45      | ×    |
| 2          | ×              | 1367            | 315                    | 1.45      | ×    |
| 3          | ○              | 1520            | 468                    | 1.44      | ○    |
| 4          | ○              | 1535            | 483                    | 1.43      | ○    |
| 5          | ×              | 1327            | 275                    | 1.44      | ×    |
| 6          | ×              | 1401            | 349                    | 1.44      | ×    |
| 7          | ×              | 1355            | 303                    | 1.45      | ×    |
| 8          | ×              | 1345            | 293                    | 1.44      | ×    |
| 9          | ○              | 1530            | 478                    | 1.44      | ○    |
| 10         | ○              | 1517            | 465                    | 1.44      | ○    |
| 11         | ○              | 1525            | 473                    | 1.44      | ○    |
| 12         | ○              | 1528            | 476                    | 1.44      | ○    |
| 13         | ×              | 1351            | 299                    | 1.45      | ×    |
| 14         | ×              | 1374            | 322                    | 1.44      | ×    |
| 15         | ○              | 1526            | 474                    | 1.44      | ○    |
| 16         | ○              | 1523            | 471                    | 1.44      | ○    |
| 17         | ○              | 1521            | 469                    | 1.44      | ○    |
| 18         | ○              | 1532            | 480                    | 1.44      | ○    |
| 19         | ×              | 1339            | 287                    | 1.44      | ×    |
| 20         | ×              | 1359            | 307                    | 1.44      | ×    |
| 21         | ○              | 1520            | 468                    | 1.44      | ○    |
| 22         | ○              | 1533            | 481                    | 1.43      | ○    |
| 23         | ○              | 1516            | 464                    | 1.44      | ○    |
| 24         | ○              | 1522            | 470                    | 1.44      | ○    |
| 25         | ×              | 1370            | 318                    | 1.45      | ×    |
| 26         | ○              | 1517            | 465                    | 1.44      | ○    |
| 27         | ○              | 1525            | 473                    | 1.44      | ○    |

[0072] 表1～表4からわかるように、表3に示す残留C量の差（ $(X - Y) / Z$ ）が本発明の範囲内であるペーストを塗布して、熱処理を行ったサンプルでは、塗布膜の密着が維持され、 $H_{cJ}$ も大きく向上していた。しかし、表3の残留C量の差が本発明の範囲外であるペーストを塗布して熱処理したサンプルでは、塗布膜の上部が剥がれて脱落し、 $H_{cJ}$ の向上度も小さかった。

[0073] 図5は、表2の混合粉末の割合と表3の「残留C量-混合粉末含有C量」の差を、バインダおよびカップリング剤の種類別に示したグラフである。この図は、「残留C量-混合粉末含有C量」の値が0.07質量%以上の時、熱処理後に塗膜剥がれが無く、0.07質量%を下回るときは塗膜剥がれが生じたことを示している。バインダおよびカップリング剤の種類によらず、混合粉末の割合が多くなるにつれて「残留C量-混合粉末含有C量」は少なくなる

傾向にある。ただし、「残留C量-混合粉末含有C量」は、バインダまたはカップリング剤の種類やこれらの配合割合によって異なる。例えば、混合粉末の割合が98.78質量%の場合や98.28質量%の場合を見ると、同じ混合粉末の割合、すなわち同じ量のバインダおよびカップリング剤を用いても、バインダおよびカップリング剤の違いによっては塗膜剥がれが生じることも生じないこともある。さらに、例えば、□で示される、バインダがエチルセルロースでカップリング剤がエポキシ系シランカップリング剤の組み合わせによる値や、●で示される、バインダがPVAでカップリング剤無による値を見ると、同じ樹脂やカップリング剤を用いても、混合粉末の割合の違い（すなわち、用いるバインダおよびカップリング剤の量の違い）やバインダとカップリング剤の配合割合によって「残留C量-混合粉末含有C量」が異なり、塗膜剥がれが生じることも生じないこともある。□と◇（バインダがエチルセルロースでカップリング剤無）からわかるようにカップリング剤の有無も同様に、カップリング剤があってもなくても、塗膜剥がれが生じることも生じないこともある。

[0074] 図5から、熱処理後の剥がれの有無は、混合粉末の割合、バインダまたはカップリング剤の種類、配合割合の各々によって決まるものではなく、それらの組み合わせによって決まる熱処理後の「残留C量-混合粉末含有C量」に依存していることがわかる。本発明は、このような知見に基づいて完成した。

[0075] [実施例2]

下記の表5のサンプルA～Fに示す混合粉末、バインダ、カップリング剤を使用し、実施例1と同様の評価を行った。作製したペーストをPETフィルムに塗布し、90℃で1hr乾燥した。計算によって求めた乾燥膜中のそれぞれの成分の割合は表6の通りである。

[0076]

[表5]

| サンプル<br>No | 混合粉末                              |       | バインダ |       | カップリング剤 |       | 溶媒<br>(質量%) |
|------------|-----------------------------------|-------|------|-------|---------|-------|-------------|
|            | 種類                                | (質量%) | 種類   | (質量%) | 種類      | (質量%) |             |
| A          | Nd <sub>60</sub> Cu <sub>40</sub> | 90.0  | EC   | 0.5   | なし      |       | 9.5         |
| B          | +TbF <sub>3</sub>                 | 80.0  | EC   | 2.7   | なし      |       | 17.4        |
| C          | Nd <sub>80</sub> Fe <sub>40</sub> | 90.0  | EC   | 0.5   | なし      |       | 9.5         |
| D          | +TbF <sub>3</sub>                 | 80.0  | EC   | 2.7   | なし      |       | 17.3        |
| E          | Nd <sub>70</sub> Cu <sub>30</sub> | 90.0  | EC   | 0.5   | なし      |       | 9.5         |
| F          | +Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>   | 80.0  | EC   | 2.7   | なし      |       | 17.3        |

[0077] [表6]

| サンプル<br>No | 混合粉末<br>(質量%) | バインダ<br>(質量%) | カップリング剤<br>(質量%) |
|------------|---------------|---------------|------------------|
| A          | 99.45         | 0.55          | 0                |
| B          | 96.74         | 3.26          | 0                |
| C          | 99.45         | 0.55          | 0                |
| D          | 96.74         | 3.26          | 0                |
| E          | 99.45         | 0.55          | 0                |
| F          | 96.74         | 3.26          | 0                |

[0078] 実施例1 について得た表3 および表4 に対応する表7 および表8 を以下に示す。

[0079] [表7]

| サンプル<br>No | 残留C量<br>(質量%) | 混合粉末含有C量<br>(質量%) | 差<br>(質量%) |
|------------|---------------|-------------------|------------|
| A          | 0.06          | 0.02              | 0.04       |
| B          | 0.18          | 0.02              | 0.16       |
| C          | 0.07          | 0.02              | 0.05       |
| D          | 0.20          | 0.02              | 0.18       |
| E          | 0.06          | 0.02              | 0.04       |
| F          | 0.18          | 0.02              | 0.16       |

[0080]

[表8]

| サンプル<br>No | 熱処理後の<br>塗膜剥がれ | 磁気特性            |                        |           | 評価 |
|------------|----------------|-----------------|------------------------|-----------|----|
|            |                | $H_{cJ}$ (kA/m) | $\Delta H_{cJ}$ (kA/m) | $B_r$ (T) |    |
| A          | ×              | 1333            | 281                    | 1.45      | ×  |
| B          | ○              | 1536            | 484                    | 1.43      | ○  |
| C          | ×              | 1381            | 329                    | 1.44      | ×  |
| D          | ○              | 1529            | 477                    | 1.44      | ○  |
| E          | ×              | 1307            | 255                    | 1.44      | ×  |
| F          | ○              | 1500            | 448                    | 1.44      | ○  |

[0081] 表7および表8からわかるように、実施例1と異なる種類の混合粉末を用いた場合にも、表7の残留C量の差が本発明の範囲内であるペーストを塗布して熱処理したサンプルでは、塗布膜の密着が維持され、 $H_{cJ}$ も大きく向上していた。しかし、表7の残留C量の差が本発明の範囲外であるペーストを塗布して熱処理したサンプルでは、塗布膜の上部が剥がれて脱落し、 $H_{cJ}$ の向上度も小さかった。

### 産業上の利用可能性

[0082] 本発明は、より少ない重希土類元素R HによってR-T-B系焼結磁石の $H_{cJ}$ を向上させることができるため、高い $H_{cJ}$ が求められる希土類系焼結磁石の製造に使用され得る。また、本発明は、重希土類元素R H以外の他の金属元素を希土類系焼結磁石に表面から拡散させることが必要な技術にも広く適用され得る。

### 符号の説明

[0083]   2 2    金属粉末粒子  
           2 4    金属化合物粉末粒子  
           1 0 0   R-T-B系焼結磁石  
           2 0 0   塗布膜

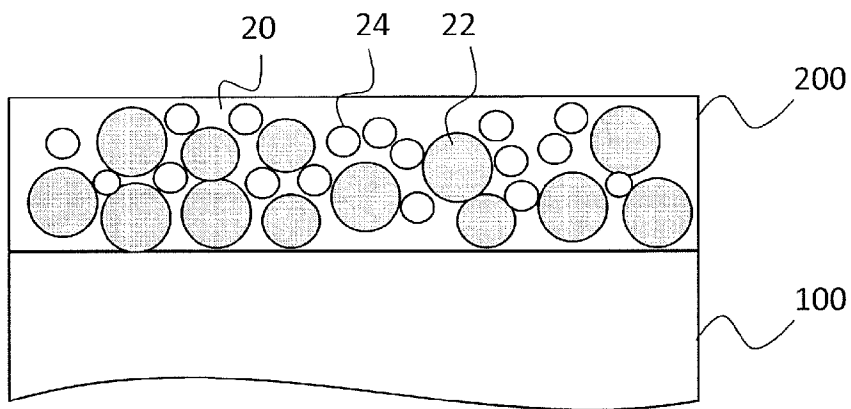
## 請求の範囲

- [請求項1] R－T－B系焼結磁石を用意する工程と、  
金属粉末および金属化合物粉末が混合された混合粉末と樹脂バインダとを含むペーストの塗布膜を前記R－T－B系焼結磁石の表面に形成する工程と、  
前記塗布膜が前記表面に形成された前記R－T－B系焼結磁石に対する熱処理を行うことによって前記塗布膜中の金属成分を前記R－T－B系焼結磁石の内部に拡散させる工程と、  
を含み、  
前記塗布膜は、前記熱処理工程後にも残存する炭素を含有し、かつ、  
前記残存する炭素の含有量から、前記ペーストに含まれていた混合粉末の前記熱処理前における炭素含有量を差し引いた値が、前記熱処理後における前記塗布膜の全体の0.07質量%以上0.50質量%以下の範囲になるように、前記熱処理前における前記塗布膜の炭素含有量が調整されている、希土類系焼結磁石の製造方法。
- [請求項2] 前記熱処理前における乾燥した塗布膜全体に対する前記混合粉末の割合は95質量%以上99質量%以下である、請求項1に記載の希土類系焼結磁石の製造方法。
- [請求項3] 前記混合粉末は、  
RLM合金（RLはNdおよび／またはPr、MはCu、Fe、Ga、Co、Niから選ばれる1種以上）の金属粉末と、  
RHフッ化物（RHはDyおよび／またはTb）、RH酸フッ化物、およびRH酸化物の少なくとも1つ金属化合物粉末と、  
を含有する、請求項1または2に記載の希土類系焼結磁石の製造方法。
- [請求項4] 前記RLM合金の粉末は、前記混合粉末の全体の50質量%以上96質量%以下である、請求項3に記載の希土類系焼結磁石の製造方法

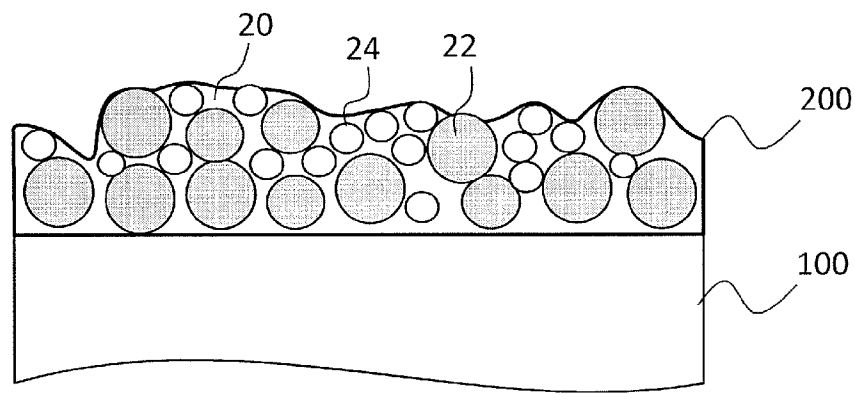
。

[請求項5]           前記ペーストはカップリング剤を含有する、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の希土類系焼結磁石の製造方法。

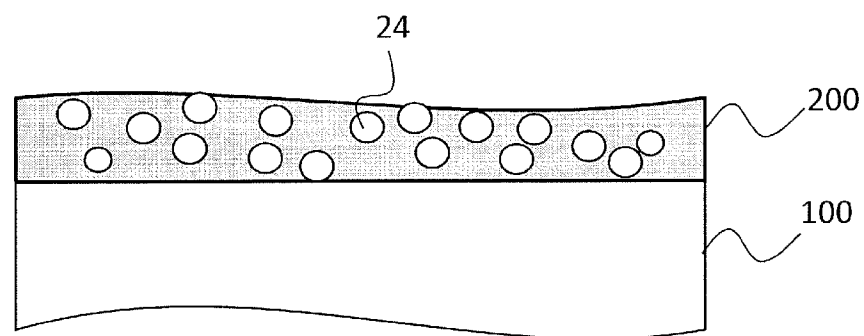
[図1A]



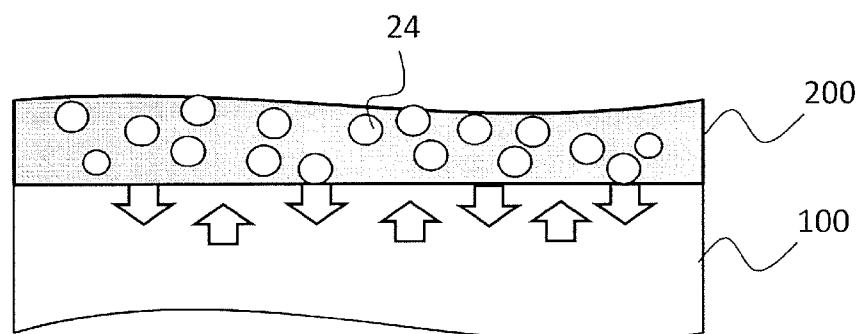
[図1B]



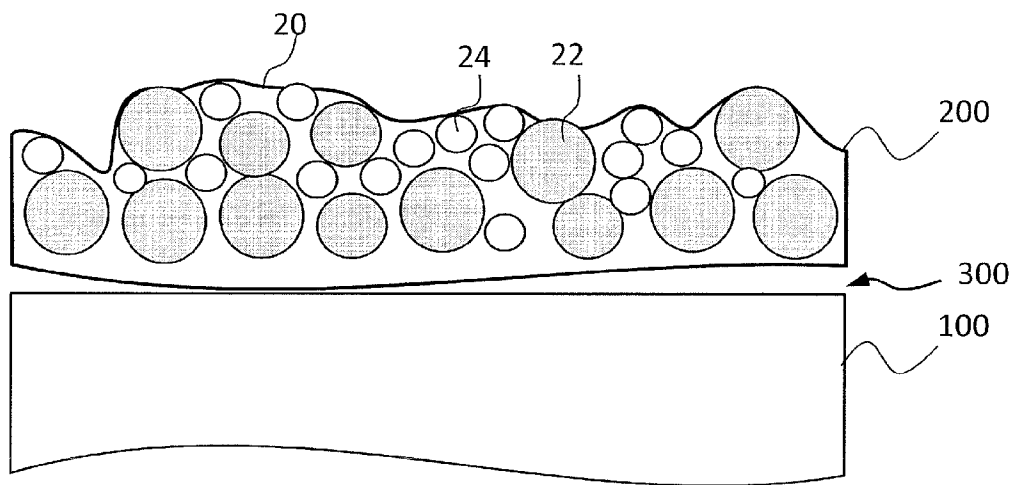
[図1C]



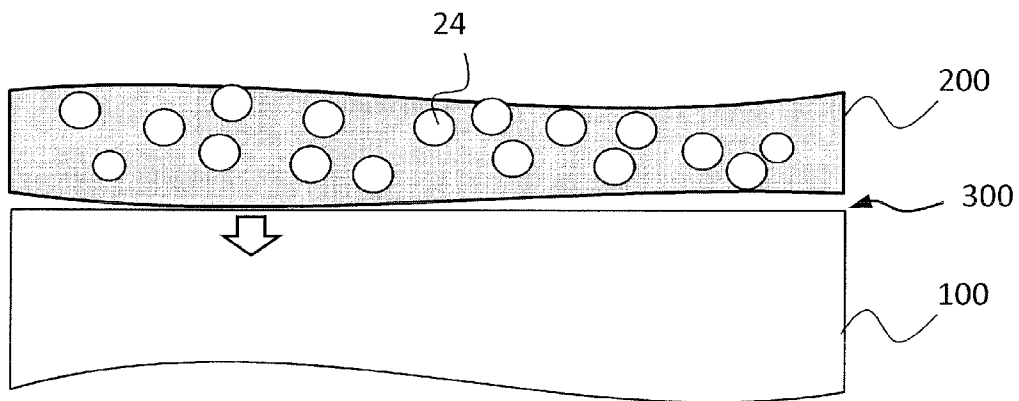
[図1D]



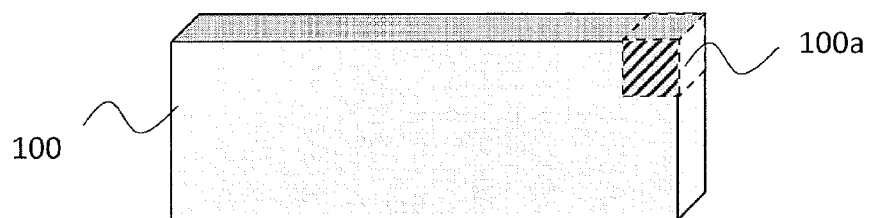
[図2]

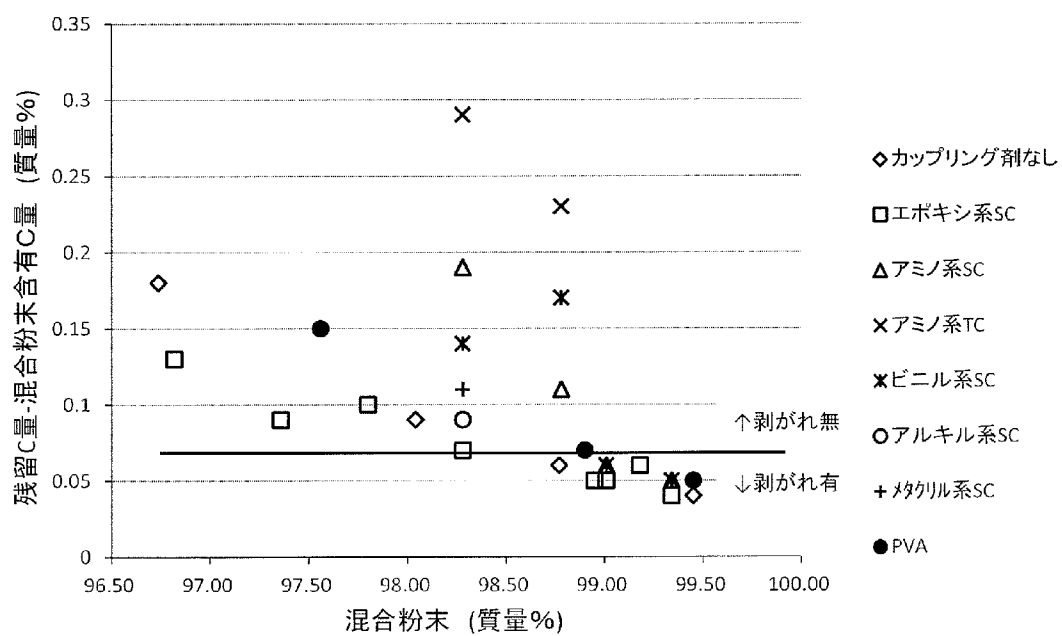


[図3]



[図4]





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/071015

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F41/02(2006.01)i, B22F3/24(2006.01)i, C22C28/00(2006.01)i, C23C10/52(2006.01)i, H01F1/057(2006.01)i, H01F1/08(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)n

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, B22F3/24, C22C28/00, C23C10/52, H01F1/057, H01F1/08, C22C38/00

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 2010-114200 A (Daido Steel Co., Ltd.),<br>20 May 2010 (20.05.2010),<br>paragraphs [0073], [0074], [0097]<br>(Family: none)                    | 1-5                   |
| A         | JP 2009-302119 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.),<br>24 December 2009 (24.12.2009),<br>paragraphs [0010], [0015], [0020] to [0024]<br>& MY 144743 A | 1-5                   |
| A         | JP 2012-234971 A (Hitachi Metals, Ltd.),<br>29 November 2012 (29.11.2012),<br>paragraphs [0050], [0051]<br>(Family: none)                        | 1-5                   |

☒ 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  
13 September 2016 (13.09.16)

Date of mailing of the international search report  
27 September 2016 (27.09.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2016/071015

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                          | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2011-014668 A (Shin-Etsu Chemical Co.,<br>Ltd.),<br>20 January 2011 (20.01.2011),<br>paragraph [0031]<br>& EP 2270822 A1<br>paragraph [0033]<br>& US 2011/0000586 A1 & US 2015/0093501 A1<br>& CN 101944430 A & KR 10-2011-0002441 A<br>& TW 201113910 A | 1-5                   |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01F41/02(2006.01)i, B22F3/24(2006.01)i, C22C28/00(2006.01)i, C23C10/52(2006.01)i,  
H01F1/057(2006.01)i, H01F1/08(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)n

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01F41/02, B22F3/24, C22C28/00, C23C10/52, H01F1/057, H01F1/08, C22C38/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 6 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 6 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 6 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | JP 2010-114200 A（大同特殊鋼株式会社）2010.05.20, 段落0073, 0074, 0097（ファミリーなし）               | 1-5            |
| A               | JP 2009-302119 A（日立化成工業株式会社）2009.12.24, 段落0010, 0015, 0020-0024<br>& MY 144743 A | 1-5            |
| A               | JP 2012-234971 A（日立金属株式会社）2012.11.29, 段落0050, 0051（ファミリーなし）                      | 1-5            |

☑ 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

1 3 . 0 9 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 9 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

池田 安希子

5 D

4 1 7 5

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

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                 |                |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2011-014668 A (信越化学工業株式会社) 2011.01.20, 段落 0 0<br>3 1<br>& EP 2270822 A1, 段落 0 0 3 3<br>& US 2011/0000586 A1 & US 2015/0093501 A1 & CN 101944430 A &<br>KR 10-2011-0002441 A & TW 201113910 A | 1-5            |