

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 9 月 25 日(25.09.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/148145 A1

- (51) 国際特許分類:
H01F 1/057 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/053110
- (22) 国際出願日: 2014 年 2 月 12 日(12.02.2014)
- (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 2013-059679 2013 年 3 月 22 日(22.03.2013) JP
- (71) 出願人: T D K 株式会社(TDK CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1080023 東京都港区芝浦三丁目 9 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 健一(Suzuki Kenichi); 〒1080023 東京都港区芝浦三丁目 9 番 1 号 T D K 株式会社内 Tokyo (JP). 崔 京九(Choi Kyung-Ku); 〒1080023 東京都港区芝浦三丁目 9 番 1 号 Tokyo (JP). 橋本 龍司(Hashimoto Ryuji); 〒1080023 東京都港区芝浦三丁目 9 番 1 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

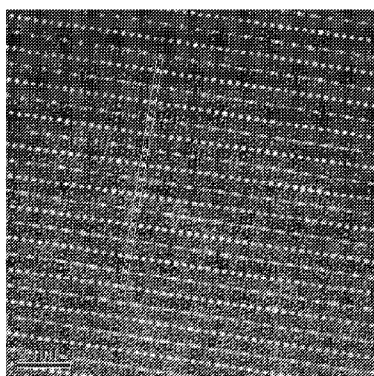
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

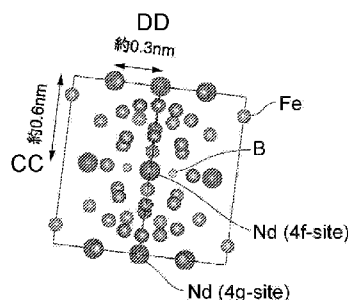
(54) Title: R-T-B PERMANENT MAGNET

(54) 発明の名称: R-T-B 系永久磁石

[図1]



(a) HAADF 像
AA



(b) 結晶構造模型
BB

- AA (a) HAADF image
BB (b) Crystal structure model
CC Approximately 0.6 nm
DD Approximately 0.3 nm

(57) Abstract: [Problem] To provide an R-T-B permanent magnet that has high bond strength even while having equivalent magnetic properties to conventional Nd-Fe-B permanent magnets and that is favorable as the field magnet of a permanent magnet synchronized rotary machine. [Solution] In the case that the composition of the compound forming the primary phase is $(R_{1-x}(Ce_{1-z}Y_z)_x)_2T_{14}B$ (where R is a rare earth element comprising at least one of La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu; T is at last one transition metal element requiring Fe or Fe and Co; $0.0 < x \leq 0.5$; and $0.0 \leq z \leq 0.5$), the ratio of the presence of Ce_{4f} , which is Ce occupying 4f sites in a tetragonal $R_2T_{14}B$ structure, and Ce_{4g} , which is Ce occupying 4g sites, is such that $0.8 \leq Ce_{4f}/(Ce_{4f}+Ce_{4g}) \leq 1.0$, and thus a permanent magnet that has high bond strength even while having equivalent magnetic properties to conventional Nd-Fe-B permanent magnets is obtained.

(57) 要約: 【課題】従来の Nd-Fe-B 系永久磁石と同等の磁気特性を有しながらも、高い接着強度を有する、永久磁石同期回転機の界磁用磁石として好適な、R-T-B 系永久磁石を提供するにある。【解決手段】主相を形成する化合物の組成が (R

[続葉有]

WO 2014/148145 A1



$_{1-x}(\text{Ce}_{1-z}\text{Y}_z)_x)_2\text{T}_{14}\text{B}$ (RはLa、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの1種以上からなる希土類元素であり、TはFeまたはFeおよびCoを必須とする1種以上の遷移金属元素、 $0.0 < x \leq 0.5$ 、 $0.0 \leq z \leq 0.5$)の場合に、正方晶 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 構造中の4fサイトを占有するCeである Ce_{4f} と4gサイトを占有するCeである Ce_{4g} の存在比率が、 $0.8 \leq \text{Ce}_{4f} / (\text{Ce}_{4f} + \text{Ce}_{4g}) \leq 1.0$ となることによって従来のNd-Fe-B系永久磁石と同等の磁気特性を有しながらも、高い接着強度を有する永久磁石を得る。

明 細 書

発明の名称： R－T－B系永久磁石

技術分野

[0001] 本発明は、R－T－B系永久磁石に関し、特にR－T－B系永久磁石におけるRの一部を選択的にCeおよびYに置換することによって得られる高い接着性を有する永久磁石に関する。

背景技術

[0002] 正方晶 $R_2T_{14}B$ 化合物を主相とするR－T－B系永久磁石（Rは希土類元素、TはFeまたはその一部がCoによって置換されたFe、Bはホウ素）は優れた磁気特性を有することが知られており、1982年の発明（特許文献1：特開昭59－46008号公報）以来、代表的な高性能永久磁石である。

[0003] 希土類元素RがNd、Pr、Dy、Ho、TbからなるR－T－B系磁石は異方性磁界Haが大きく永久磁石材料として好ましい。中でも希土類元素RをNdとしたNd－Fe－B系磁石は、飽和磁化Is、キュリー温度Tc、異方性磁界Haのバランスが良く、資源量、耐食性において他の希土類元素Rを用いたR－T－B系磁石よりも優れているために広く用いられている。

[0004] 民生、産業、輸送機器に広く用いられる回転機として、近年では省エネルギーおよびエネルギー密度の観点から、永久磁石同期回転機が多く用いられる傾向がある。

[0005] 永久磁石同期回転機のうち、回転子の表面に永久磁石が貼り付けられた表面磁石型回転機は、永久磁石の有する磁気を効率的に利用できるという利点がある一方、回転数が大きくなった場合に、回転子に貼り付けられた永久磁石が遠心力によって剥離するという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭59－46008号公報

特許文献2：特開2002-285301号公報

特許文献3：特開2009-302262号公報

特許文献4：特開2011-187624号公報

[0007] R-T-B系永久磁石となるRのうち、安定な酸化物が立方晶系となる元素としてCeとYが知られている。六方晶系等の他の結晶系と比較して軸角が鋭角である立方晶系は、少なからず酸化したR-T-B系永久磁石の表面においてアンカー効果を発揮する。すなわち、めっきや接着材との界面において強固な接着性が期待される。特許文献2にはR-T-B系磁石の希土類元素RをNdおよびCeとした、(Nd、Ce)-T-B系磁石が開示されており、Rとして高価な高純度Ndを用いずに、Ceを不純物として含むNdを用いた場合においても、高い磁気特性を有する永久磁石が得られるとしている。しかしながら、Ceを含まない組成と比較して、CeをNdに対して8原子量%含んだ組成では保磁力HcJが約10%低下しており、CeをNdに対して17原子量%含んだ組成では保磁力HcJが約65%低下するなど、Ceを含むことによる保磁力の低下は著しい。特許文献3にはR-T-B系磁石の希土類元素RとしてCeを必須とした(Ce、R)-T-B系磁石が開示されており、Rに占めるCeの割合を50原子量%~90原子量%とすることにより、得られる磁石の保磁力HcJはおよそ100kA/m~300kA/m程度であるとされている。特許文献4にはR-T-B系磁石の希土類元素RをYとした、Y-T-B系磁石が開示されており、異方性磁界Haの小さいY₂Fe₁₄B相を主相としながらも、YおよびBの量をY₂Fe₁₄Bの化学量論組成より大きくすることにより、実用的な保磁力を有する磁石が得られるとしている。しかしながら、特許文献4にて開示されているY-T-B系磁石のBrは0.5~0.6T程度、HcJは250~350kA/m程度であり、Nd-Fe-B系の磁気特性よりも著しく低い。以上のように、R-T-B系永久磁石において、希土類元素RとしてCeやYを含む場合には、高い保磁力を有する磁石を得ることは困難である。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明はこうした状況を認識してなされたものであり、民生、産業、輸送機器などに広く用いられているNd-F-B系磁石と比較して、磁気特性を著しく低下させることなく、高い接着強度を有する永久磁石を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 発明のR-T-B系永久磁石は、組成が $(R_{1-x}(Ce_{1-z}Y_z)_x)_2T_{14}B$ （RはLa、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの1種以上からなる希土類元素であり、TはFeまたはFeおよびCoを必須とする1種以上の遷移金属元素、 $0.0 < x \leq 0.5$ 、 $0.0 \leq z \leq 0.5$ ）である主相粒子を含み、前記主相粒子における正方晶 $R_2T_{14}B$ 構造中の4fサイトを占有するCeである Ce_{4f} と4gサイトを占有するCeである Ce_{4g} の存在比率が、 $0.8 \leq Ce_{4f} / (Ce_{4f} + Ce_{4g}) \leq 1.0$ であることを特徴とする。

[0010] 本発明者らは、R-T-B系永久磁石において、結晶格子中の特定の位置を占有する希土類元素Rの配列を適正なものとすることによって、特にNd-F-B系永久磁石における $Nd_2Fe_{14}B$ 結晶構造の4fサイトに存在するNdを選択的にCeおよびYに置換することによって、従来のNd-F-B系永久磁石と比較して磁気特性の低下を招くことなく、高い接着性を有する永久磁石が得られることを見出した。

[0011] R-T-B系永久磁石となるRのうち、CeやYは安定な酸化物が立方晶系となる。軸角が鋭角である立方晶系は、少なからず酸化したR-T-B系永久磁石の表面においてアンカー効果を発揮し、高い接着性を発現する。しかしながら、CeやYを希土類RとするR-T-B系永久磁石は、結晶磁気異方性が小さいために、高い磁気特性、特に保磁力 H_cJ を有する永久磁石とならない。

[0012] 希土類磁石の保磁力の起源である結晶磁気異方性は、希土類イオンの1イオン異方性が結晶全体の磁気モーメントを拘束することによって発生する。こ

の希土類イオンの1イオン異方性は原子配置とイオンの電子雲によって決定される。例えば、正方晶 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 構造において、Ndイオンの位置は4fサイトと4gサイトの2種類が存在しており、4gサイトを占有するNdのイオン異方性は結晶全体の磁気異方性と平行であるために、結晶磁気異方性の向上に寄与している。しかしながら、4fサイトを占有するNdのイオン異方性は結晶全体の磁気異方性と直交しているために、結晶磁気異方性の向上には寄与していない。

[0013] 4fサイトを占有する希土類イオンの1イオン異方性は、結晶全体の磁気異方性の向上には寄与していない。すなわち、安定な酸化物が立方晶系となり高い接着性が期待されるものの、結晶磁気異方性が小さいために高い保磁力 $H_c J$ が得られないCeやYを、選択的に4fサイトに置換することができれば、従来の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の有する高い磁気特性を維持したままに、CeやYの酸化物による高い接着性を併せ持った永久磁石を得ることができる。

[0014] 正方晶 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 構造の4fサイトを選択的にCeおよびYに置換するには、置換したCeおよびYが4fサイトにて安定となるよう、原子間距離を調整する必要がある。Ceは価数揺動および、それに伴うイオン半径の変化を示すことから、正方晶 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 構造の4fサイトを選択的かつ安定的に置換するためにYと比較して好適な元素である。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、R-T-B系永久磁石におけるRの一部を選択的にCeおよびYに置換することによって、従来のNd-Fe-B系磁石と比較して、磁気特性を著しく低下させることなく、永久磁石同期回転機、特に表面磁石型回転機に用いるのに好適である、高い接着強度を有する永久磁石を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1] (a) 本発明の比較例1における焼結体の主相粒子の $[110]$ 方向からのHAADF像である。(b) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶構造の $[110]$ 方向からの結晶構造モデルである。

[図2] (a) 組成が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ である主相粒子（比較例1）の $[110]$ 方向からのHAADF像の輝度のラインプロファイルである。（b）組成が $(\text{Nd}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ である主相粒子（実施例3）の $[110]$ 方向からのHAADF像の輝度のラインプロファイルである。

[図3]焼結体の接着強度の評価として用いた、圧縮せん断応力の測定方法を表す略図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の好適な実施の形態を詳述する。なお、実施の形態は発明を限定するものではなく例示であり、実施の形態に記述されるすべての特徴やその組み合わせは必ずしも発明の本質的なものであるとは限らない。

[0018] 本発明のR-T-B系永久磁石は、組成が $(\text{R}_{1-x}(\text{Ce}_{1-z}\text{Y}_z)_x)_2\text{T}_{14}\text{B}$ （RはLa、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの1種以上からなる希土類元素であり、TはFeまたはFeおよびCoを必須とする1種以上の遷移金属元素、 $0.0 < x \leq 0.5$ 、 $0.0 \leq z \leq 0.5$ ）である主相粒子を含み、前記主相粒子における正方晶 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 構造中の4fサイトを占有するCeである Ce_{4f} と4gサイトを占有するCeである Ce_{4g} の存在比率が、 $0.8 \leq \text{Ce}_{4f} / (\text{Ce}_{4f} + \text{Ce}_{4g}) \leq 1.0$ であることを特徴とする。

[0019] 本実施形態において、RはLa、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの1種以上からなる希土類元素である。

[0020] 本実施形態において、主相粒子の組成に占めるCeとYの総量xは $0.0 < x \leq 0.5$ である。xの増加に伴って、安定な酸化物が立方晶となるCeおよびYの量が増加し、磁石の接着強度が大きくなる。しかしながら、xが0.5を超えると得られる試料の磁気特性が著しく低下する。

[0021] 本実施形態において、CeとYの相対量zは $0.0 \leq z \leq 0.5$ である。Ceは価数揺動および、それに伴うイオン半径の変化を示すことから、正方晶 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 構造の4fサイトを選択的かつ安定的に置換するための元素と

して好ましい。しかしながら、近接原子間距離の調整のためには4 f サイトのすべてをCeとする必要はなく、Yを適当な量 ($0, 0 \leq z \leq 0.5$) だけCeとともにRに置換することができる。Yは正方晶 $R_2T_{14}B$ 構造のRとして選択される元素として最も原子量が小さいために磁石が軽量となり、表面磁石型永久磁石同期回転機において、永久磁石に働く遠心力を低減させ、剥離を抑制する効果がある。

[0022] 本実施形態において、Bはその一部をCで置換してもよい。Cの置換量はBに対して10原子%以下とすることが好ましい。

[0023] 本実施形態において、組成残部であるTはFeまたはFeおよびCoを必須とする1種以上の遷移金属元素である。Co量はT量に対して0原子%以上10原子%以下が望ましい。Co量の増加によってキュリー温度を向上させることができ、温度上昇に対する保磁力の低下を小さく抑えることが可能となる。また、Co量の増加によって希土類永久磁石の耐食性を向上させることができる。

[0024] 以下、本件発明の製造方法の好適な例について説明する。

本実施形態のR-T-B系永久磁石の製造においては、まず、所望の組成を有するR-T-B系磁石が得られるような原料合金を準備する。原料合金は、真空又は不活性ガス、望ましくはAr雰囲気中でストリップキャスト法、その他公知の溶解法により作製することができる。ストリップキャスト法は、原料金属をArガス雰囲気などの非酸化雰囲気中で溶解して得た溶湯を回転するロールの表面に噴出させる。ロールで急冷された溶湯は、薄板または薄片（鱗片）状に急冷凝固される。この急冷凝固された合金は、結晶粒径が $1 \sim 50 \mu m$ の均質な組織を有している。原料合金は、ストリップキャスト法に限らず、高周波誘導溶解等の溶解法によって得ることができる。なお、溶解後の偏析を防止するため、例えば水冷銅板に傾注して凝固させることができる。また、還元拡散法によって得られた合金を原料合金として用いることもできる。

[0025] 本発明においてR-T-B系永久磁石を得る場合、原料合金として、1種類

の合金から磁石を作成するいわゆるシングル合金法の適用を基本とするが、主相粒子である $R_2T_{14}B$ 結晶を主体とする主相合金（低 R 合金）と、低 R 合金より R を多く含み、粒界の形成に有効に寄与する合金（高 R 合金）とを用いる所謂混合法を適用することもできる。

[0026] 原料合金は粉碎工程に供される。混合法による場合には、低 R 合金及び高 R 合金は別々に又は一緒に粉碎される。粉碎工程には、粗粉碎工程と微粉碎工程とがある。まず、原料合金を、粒径数百 μm 程度になるまで粗粉碎する。粗粉碎は、スタンプミル、ジョークラッシャー、ブラウンミル等を用い、不活性ガス雰囲気中にて行なうことが望ましい。粗粉碎に先立って、原料合金に水素を吸蔵させた後に放出させることにより粉碎を行なうことが効果的である。水素放出処理は、希土類焼結磁石として不純物となる水素を減少させることを目的として行われる。水素吸蔵のための加熱保持の温度は、 $200^{\circ}C$ 以上、望ましくは $350^{\circ}C$ 以上とする。保持時間は、保持温度との関係、原料合金の厚さ等によって変わるが、少なくとも 30 分以上、望ましくは 1 時間以上とする。水素放出処理は、真空中又は Ar ガスフローにて行う。なお、水素吸蔵処理、水素放出処理は必須の処理ではない。この水素粉碎を粗粉碎と位置付けて、機械的な粗粉碎を省略することもできる。

[0027] 粗粉碎工程後、微粉碎工程に移る。微粉碎には主にジェットミルが用いられ、粒径数百 μm 程度の粗粉碎粉末を、平均粒径 $2.5 \sim 6 \mu m$ 、望ましくは $3 \sim 5 \mu m$ とする。ジェットミルは、高圧の不活性ガスを狭いノズルより開放して高速のガス流を発生させ、この高速のガス流により粗粉碎粉末を加速し、粗粉碎粉末同士の衝突やターゲットあるいは容器壁との衝突を発生させて粉碎する方法である。

[0028] 微粉碎には湿式粉碎を用いても良い。湿式粉碎にはボールミルや湿式アトライタなどが用いられ、粒径数百 μm 程度の粗粉碎粉末を、平均粒径 $1.5 \sim 5 \mu m$ 、望ましくは $2 \sim 4.5 \mu m$ とする。湿式粉碎では適切な分散媒の選択により、磁石粉が酸素に触れることなく粉碎が進行するため、酸素濃度が低い微粉末が得られる。

- [0029] 成形時の潤滑及び配向性の向上を目的とした脂肪酸又は脂肪酸の誘導体や炭化水素、例えばステアリン酸系やオレイン酸系であるステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エチレンビスイソステアリン酸アミド、炭化水素であるパラフィン、ナフタレン等を微粉碎時に0.01～0.3wt%程度添加することができる。
- [0030] 微粉碎粉は磁場中成形に供される。磁場中成形における成形圧力は0.3～3ton/cm² (30～300MPa) の範囲とすればよい。成形圧力は成形開始から終了まで一定であってもよく、漸増または漸減してもよく、あるいは不規則変化してもよい。成形圧力が低いほど配向性は良好となるが、成形圧力が低すぎると成形体の強度が不足してハンドリングに問題が生じるので、この点を考慮して上記範囲から成形圧力を選択する。磁場中成形で得られる成形体の最終的な相対密度は、通常、40～60%である。
- [0031] 印加する磁場は、960～1600kA/m (10～20kOe) 程度とすればよい。印加する磁場は静磁場に限定されず、パルス状の磁場とすることもできる。また、静磁場とパルス状磁場を併用することもできる。
- [0032] 成形体は焼結工程に供される。焼結は真空又は不活性ガス雰囲気中にて行われる。焼結保持温度および焼結保持時間は、組成、粉碎方法、平均粒径と粒度分布の違い等、諸条件により調整する必要があるが、凡そ1000℃～1200℃、2時間～20時間であればよい。しかるべき保持時間経過の後に降温させる工程に移るが、降温速度は10⁻⁴℃/秒～10⁻²℃/秒とすればよい。この時、降温速度は保持温度から室温に至るまで常に一定とする必要は無く、所定の温度帯域のみにおいて前記範囲に制御すればよい。この降温速度を制御すべき帯域の温度は組成によって決まるが、凡そ400℃～800℃である。組成によって決まる所定の温度帯域において、降温速度を制御することによって、組成中に含まれる複数種類の元素が、構造的に最も安定な配置となり、本件発明の特徴である構造が形成されるものと発明者らは考える。すなわち、降温速度は十分に遅いことが本件発明を実現するための必

要条件であり、少なくとも降温速度を $10^{-2}^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ よりも遅くする必要があるが、 $10^{-4}^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ よりも遅い降温速度は製造上の効率の著しい低下を招くため、現実的ではない。

[0033] 焼結後、得られた焼結体に時効処理を施すことができる。時効処理工程は保磁力を増大させるために有効な工程であるが、前記の降温速度を制御すべき温度帯域の近傍の温度にて時効処理を行う際は、時効温度からの冷却速度も前記降温速度の範囲にて制御することが有効である。

[0034] 以上、本件発明を好適に実施するための製造方法に関する形態を説明したが、次いで、本件発明の R-T-B 系永久磁石について、主相粒子の組成および $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 結晶構造中の希土類の占有位置を分析する方法について説明する。

[0035] 本件発明において、R-T-B 系永久磁石の組成は、エネルギー分散型 X 線分析にて決定することが可能である。試料である焼結体を磁化容易軸である成形時の磁場印加方向と垂直に切断し、X 線回折法によって主たる生成相が正方晶 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 構造に帰属されることを確認した後に、焼結体を集束イオンビーム (FIB: Focused Ion Beam) 装置にて厚さ 100 nm の薄片状に加工し、走査透過電子顕微鏡 (STEM: Scanning Transmission Electron Microscope) に備えられたエネルギー分散型 X 線分析 (EDS: Energy Dispersive Spectroscopy) 装置にて主相粒子の中央近傍を分析し、薄膜補正機能を用いることによって主相粒子の組成を定量化できる。

[0036] EDS 装置は軽元素に対する感度が低いために B の定量化は困難である。そこで、あらかじめ X 線回折法によって確認した、主たる生成相が正方晶 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 構造であることを根拠として、B 以外の元素の組成比を以って主相粒子の組成を決定することができる。

[0037] 上述の方法によって定量化される主相粒子の組成は、焼結体試料全体の組成を調整することによって制御が可能である。誘導結合高周波プラズマ分光分

析（ICP分光分析：Inductively Coupled Plasma Spectrometry）によって求めた焼結体試料全体の組成と、EDS装置にて求めた主相粒子の組成を比較した結果、焼結体試料全体の組成において希土類量が多い傾向を示した。これは焼結体試料は焼結による緻密化および粒界形成のために化学量論比組成である $R_2T_{14}B$ よりも多い希土類を含む必要があることに起因する。しかしながら、 R として含まれる希土類元素の割合については、焼結体試料全体の組成と主相粒子の組成は略同一であった。すなわち、焼結体試料全体の組成の調整によって、主相粒子 $R_2T_{14}B$ に R として含まれる希土類元素の割合を制御することが可能である。

[0038] 正方晶 $R_2T_{14}B$ 構造中の $4f$ サイトを占有する Ce である Ce_{4f} と $4g$ サイトを占有する Ce である Ce_{4g} の存在比率 $Ce_{4f} / (Ce_{4f} + Ce_{4g})$ は $0.8 \leq Ce_{4f} / (Ce_{4f} + Ce_{4g}) \leq 1.0$ である。本発明は $Nd_2Fe_{14}B$ の異方性と垂直方向のイオン異方性によって、結晶全体の一軸異方性の向上に寄与していない $4f$ サイトを占有する Nd のみを、安定な酸化物が立方晶となる Ce や Y に置換することによって、 $Nd_2Fe_{14}B$ の優れた磁気特性を維持したままに、高い接着性を有する永久磁石を得ることを特徴とする。 $Nd_2Fe_{14}B$ 結晶中に $4f$ サイトと $4g$ サイトは等量存在するため、すべての $4f$ サイトが Ce にて置換されれば、 $Ce_{4f} / (Ce_{4f} + Ce_{4g}) = 1.0$ であり、本発明における最も望ましい形態となる。しかしながら、現実にはすべての $4f$ サイトが Ce にて置換されている必要はなく、 $0.8 \leq Ce_{4f} / (Ce_{4f} + Ce_{4g}) \leq 1.0$ の範囲にて十分に実用的な磁気特性を示す磁石を得ることができる。

[0039] 上述の正方晶 $R_2T_{14}B$ 構造中の $4f$ サイトを占有する Ce である Ce_{4f} と $4g$ サイトを占有する Ce である Ce_{4g} の存在比率 $Ce_{4f} / (Ce_{4f} + Ce_{4g})$ は走査透過電子顕微鏡による高角度散乱暗視野像より決定することが可能である。

[0040] 焼結体を磁化容易軸である成形時の磁場印加方向と垂直に切断し、FIB装置にて厚さ 100 nm の薄片状に加工した後に、STEMにて $Nd_2Fe_{14}B$

型の結晶構造が $[110]$ 方向から観察可能な位置に調整し、高角度散乱暗視野(HAADF: High-Angle Annular Dark-Field)像を得る。図1に主相粒子の組成が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ である焼結体より得た $[110]$ 方向からの(a)HAADF像および(b)結晶構造模型を例示する。

[0041] 上述のHAADF像は輝度が原子番号の略2乗に比例するため、サイトを占有する元素の判別が可能である。特に、 $[110]$ 方向からの $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型の結晶構造を観察する場合には、4fサイトと4gサイトを重畳することなく明瞭に分離することが可能である。組成が(a) $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ である焼結体、および、組成が(b) $(\text{Nd}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ である焼結体のHAADF像より得た輝度のラインプロファイルを図2に例示する。なお、ラインプロファイルは図1(a)のHAADF像に示す矩形の領域に沿って取得した。

[0042] 図2(a)に示す $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶の $[110]$ 方向からのHAADF像においては、4fサイト位置と4gサイト位置の輝度はいずれも高く、同程度の強度であることから、4fサイトと4gサイトの両方が原子番号の大きいNdに占有されていることを判別することが可能である。

[0043] 図2(b)に示す $(\text{Nd}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶の $[110]$ 方向からのHAADF像においては、4fサイト位置の輝度が低く4gサイト位置の輝度が高い。すなわち、4fサイトを原子番号の小さいCeが、4gサイトを原子番号の大きいNdが占有していることを判別することが可能である。

実施例

[0044] 以下、実施例および比較例に基づき、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

[0045] 主相粒子の組成が $(\text{Nd}_{1-x}(\text{Ce}_{1-z}\text{Y}_z)_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($x=0.0\sim 0.7$ 、 $z=0.0\sim 1.0$)となるように、Ndメタル、Yメタル、Ceメタル、電解鉄、フェロボロンを所定量秤量し、ストリップキャスト法にて薄

板状のR-T-B合金を作製した。この合金を水素気流中にて攪拌しながら熱処理することにより粗粉末にした後に、潤滑剤としてオレイン酸アミドを添加し、ジェットミルを用いて非酸化雰囲気中にて微粉末（平均粒径 $3\mu\text{m}$ ）にした。得られた微粉末を金型（開口寸法： $20\text{mm}\times 18\text{mm}$ ）に充填し、加圧方向と直角方向に磁場（ 2T ）を印加しながら $2.0\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力にて1軸加圧成形した。得られた成形体を最適焼結温度まで昇温し、4時間保持した後に、 400°C から 800°C を中心とする $\pm 50^\circ\text{C}$ の温度帯において、降温速度を $1\times 10^0^\circ\text{C}/\text{秒}\sim 5\times 10^{-5}^\circ\text{C}/\text{秒}$ とし、それ以外の温度帯では降温速度を $10^{-1}^\circ\text{C}/\text{秒}$ として室温まで冷却し焼結体を得た。焼結体の磁気特性をBHトレーサーにて測定した結果を表1に示す。

[0046] 焼結体を磁化容易軸である成形時の磁場印加方向と垂直に切断し、X線回折法によって主たる生成相が正方晶 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 構造に帰属されることを確認した。次いで、焼結体をFIB装置にて厚さ 100nm の薄片状に加工した後に、STEMに備えられたEDS装置にて主相粒子の中央近傍分析し、薄膜補正機能を用いて主相粒子の組成を定量化した。次いで、試料を正方晶 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 構造が $[110]$ 方向から観察可能な位置に調整し、HAADF像を得た。HAADF像における 10nm 四方の領域について、輝度情報を基にfサイトおよびgサイトを占有するCeの数を計数して得た、正方晶 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 構造中の4fサイトを占有するCeである Ce_{4f} と4gサイトを占有するCeである Ce_{4g} の存在比率 $\text{Ce}_{4f}/(\text{Ce}_{4f}+\text{Ce}_{4g})$ を表1に示す。

[0047] 焼結体の接着強度は、圧縮せん断応力にて評価した。試料である焼結体を所定の形状（直径 $12\text{mm}\times$ 厚さ 3mm ）の試験片へと加工し、永久磁石同期回転機の回転子（無方向性電磁鋼帯）にエポキシ系熱硬化接着剤（硬化条件： $150^\circ\text{C}-4$ 時間）にて、接着剤の厚みが 0.1mm となるように固定した（図3）。次いで、接着剤に圧縮せん断応力が働くように焼結体および無方向性電磁鋼帯に $10\text{mm}/\text{分}$ の速度にて応力を加え、焼結体と接着剤の界面が剥離した応力を接着強度とした。焼結体の接着強度を10回測定した平均を表1に示す。

[0048] [実施例1～3、比較例1～3]

正方晶 $R_2T_{14}B$ 構造の R を Nd とし、 Ce のみにて置換した組成($x=0.0\sim0.7$ 、 $z=0.0$)では、 Nd に対する Ce の置換量 x の増加とともに残留磁束密度 B_r および保磁力 H_{cJ} が漸減するものの、接着強度が向上している。しかしながら、 $x\geq 0.6$ では残留磁束密度 B_r および保磁力 H_{cJ} の漸減はみられるものの、接着強度の向上は飽和する。すなわち、 Nd を Ce のみにて置換した場合($z=0.0$)では、 $0.0< x\leq 0.5$ の範囲にて、従来の $Nd-Fe-B$ 系磁石と比較して、磁気特性の低下を僅かに抑えつつ、高い接着強度を有する永久磁石が得られることがわかった。また、前記の範囲において、 $4f$ サイトを占有する Ce である Ce_{4f} と $4g$ サイトを占有する Ce である Ce_{4g} の存在比率 $Ce_{4f}/(Ce_{4f}+Ce_{4g})$ は $0.86\sim 0.91$ であり、 Nd を置換した Ce の多くが $4f$ サイトを選択的に占有していることがわかった。

[0049] [比較例9～13]

正方晶 $R_2T_{14}B$ 構造の R を Nd とし、 Y のみにて置換した組成($x=0.2\sim0.7$ 、 $z=1.0$)では、 Nd に対する Y の置換量 x の増加とともに接着強度が向上している。しかしながら、接着強度の向上幅は Ce のみにて置換した組成($z=0.0$)と比較して小さい。すなわち、 Nd を Y のみにて置換した場合($z=1.0$)に得られる永久磁石は、実用的な残留磁束密度 B_r および保磁力 H_{cJ} を有さず、高い接着強度を有さないことがわかった。

[0050] [実施例4～6、比較例5～6]

正方晶 $R_2T_{14}B$ 構造の R を Nd とし、 Ce および Y にて半量ずつ置換した組成($x=0.2\sim0.7$ 、 $z=0.5$)では、 Nd に対する Ce および Y の置換量 x の増加とともに接着強度が向上している。しかしながら、 $x\geq 0.6$ では接着強度の向上は飽和しており、さらに、残留磁束密度 B_r および保磁力 H_{cJ} が急峻に低下している。すなわち、 Nd に対して Ce および Y を半量ずつ置換した組成($z=0.5$)においては $0.0< x\leq 0.5$ の範囲にて、従来の $Nd-Fe-B$ 系磁石と同等の磁気特性を有しながら、高い接着強

度を有する永久磁石が得られることがわかった。また、前記の範囲において、4 f サイトを占有するCeである Ce_{4f} と4 g サイトを占有するCeである Ce_{4g} の存在比率 $Ce_{4f} / (Ce_{4f} + Ce_{4g})$ は0.87～0.88であり、Ndを置換したCeの多くが4 f サイトを選択的に占有していることがわかった。

[0051] [実施例3、実施例6～8、比較例7～8、比較例11]

正方晶 $R_2T_{14}B$ 構造のRをNdとし、Ndの半量をYまたはCeもしくは両方にて置換した組成($x = 0.5$ 、 $z = 0.0 \sim 1.0$)では、Ceに対するYの相対量 z の増加とともに残留磁束密度 B_r および保磁力 H_{cJ} が漸増するものの、接着強度が低下している。

また、Ceに対するYの相対量が半量を超える($z \geq 0.6$)と接着強度は著しく低下するが、残留磁束密度 B_r および保磁力 H_{cJ} の向上は凡そ飽和する傾向にある。すなわち、 $0.0 \leq z \leq 0.5$ の範囲において、従来のNd-F-B系磁石と遜色のない磁気特性を有しながら、よりも高い接着強度を示す永久磁石が得られることがわかった。

また、前記の範囲において、4 f サイトを占有するCeである Ce_{4f} と4 g サイトを占有するCeである Ce_{4g} の存在比率 $Ce_{4f} / (Ce_{4f} + Ce_{4g})$ は0.86～0.88であり、Ndを置換したCeの多くが4 f サイトを選択的に占有していることがわかった。

[0052] [実施例3、実施例11～12、比較例14～18]

正方晶 $R_2T_{14}B$ 構造のRをNdとし、Ndの半量をCeのみにて置換した組成($x = 0.5$ 、 $z = 0.0$)において、 $550^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$ ($600 \pm 50^\circ\text{C}$)の温度帯域の降温速度を $1 \times 10^0^\circ\text{C}/\text{秒} \sim 5 \times 10^{-5}^\circ\text{C}/\text{秒}$ まで変化させた。降温速度がいずれの場合においても、接着強度はNdを置換しないNd-F-B系磁石(比較例1)よりも高く、接着強度が降温速度に大きく依存しないことがわかった。しかしながら、磁気特性に着目すると、降温速度が $2 \times 10^{-2}^\circ\text{C}/\text{秒}$ よりも大きい場合には、磁気特性が急峻に低下し、正方晶 $R_2T_{14}B$ 構造中の4 f サイトを占有する Ce_{4f} と4 g サイトを占有す

る Ce_{4g} の存在比率 $Ce_{4f} / (Ce_{4f} + Ce_{4g})$ も低下した。この降温速度の増大に伴う磁気特性の急峻な低下は希土類元素が安定サイトへ移動するための時間が足りなかったことに起因すると本発明者らは考える。また、降温速度が $1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C} / \text{秒}$ よりも小さい場合にも、磁気特性が僅かに低下するものの、正方晶 $R_2T_{14}B$ 構造中の $4f$ サイトを占有する Ce_{4f} と $4g$ サイトを占有する Ce_{4g} の存在比率 $Ce_{4f} / (Ce_{4f} + Ce_{4g})$ は凡そ維持される。この降温速度の減少に伴う磁気特性の低下は Ce の $4f$ サイト占有率によるものではなく、小さすぎる降温速度によって、 $R_2T_{14}B$ 型永久磁石の保磁力発現に必要な粒界構造が失われたことに起因すると本発明者らは考える。

[0053] [実施例3、比較例19～22]

正方晶 $R_2T_{14}B$ 構造の R を Nd とし、 Nd の半量を Ce のみにて置換した組成 ($x = 0.5$ 、 $z = 0.0$) において、降温速度を $1 \times 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C} / \text{秒}$ とする温度帯域を $350 \text{ } ^\circ\text{C} \sim 850 \text{ } ^\circ\text{C}$ ($400 \pm 50 \text{ } ^\circ\text{C} \sim 800 \pm 50 \text{ } ^\circ\text{C}$) まで変化させた。降温速度を $1 \times 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C} / \text{秒}$ とする温度帯域が $550 \text{ } ^\circ\text{C} \sim 650 \text{ } ^\circ\text{C}$ ($600 \pm 50 \text{ } ^\circ\text{C}$) の場合には、 Nd を置換しない $Nd-Fe-B$ 系磁石 (比較例1) と同等の優れた磁気特性が得られた。しかしながら、降温速度を $1 \times 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C} / \text{秒}$ とする温度帯域が $550 \text{ } ^\circ\text{C} \sim 650 \text{ } ^\circ\text{C}$ ($600 \pm 50 \text{ } ^\circ\text{C}$) よりも低温である場合には磁気特性が低下し、正方晶 $R_2T_{14}B$ 構造中の $4f$ サイトを占有する Ce_{4f} と $4g$ サイトを占有する Ce_{4g} の存在比率 $Ce_{4f} / (Ce_{4f} + Ce_{4g})$ も低下した。この降温速度を制御する温度帯域の低温化に伴う磁気特性の低下は希土類元素が安定サイトへ移動するためのエネルギーが足りなかったことに起因すると本発明者らは考える。また、降温速度を $1 \times 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C} / \text{秒}$ とする温度帯域が $550 \text{ } ^\circ\text{C} \sim 650 \text{ } ^\circ\text{C}$ ($600 \pm 50 \text{ } ^\circ\text{C}$) よりも高温である場合には磁気特性が低下し、正方晶 $R_2T_{14}B$ 構造中の $4f$ サイトを占有する Ce_{4f} と $4g$ サイトを占有する Ce_{4g} の存在比率 $Ce_{4f} / (Ce_{4f} + Ce_{4g})$ も低下した。この降温速度を制御する温度帯域の高温化に伴う磁気特性の低下はエネルギーが過剰であるために、希土類元素が近接サイト外への移動してしまったことに起因すると本発明者らは考える。

[0054] [実施例6、比較例23～26]

正方晶 $R_2T_{14}B$ 構造の R を Nd とし、 Nd の半量を Ce および Y にて半量ずつ置換した組成($x=0.5$ 、 $z=0.5$)において、降温速度を $1 \times 10^{-2}^{\circ}C/秒$ とする温度帯域を $350^{\circ}C \sim 850^{\circ}C$ ($400 \pm 50^{\circ}C \sim 800 \pm 50^{\circ}C$)まで変化させた。降温速度を $1 \times 10^{-2}^{\circ}C/秒$ とする温度帯域が $550^{\circ}C \sim 650^{\circ}C$ ($600 \pm 50^{\circ}C$)の場合には、 Nd を置換しない $Nd-Fe-B$ 系磁石(比較例1)と同等の優れた磁気特性が得られた。しかしながら、降温速度を $1 \times 10^{-2}^{\circ}C/秒$ とする温度帯域が $550^{\circ}C \sim 650^{\circ}C$ ($600 \pm 50^{\circ}C$)よりも低温である場合には磁気特性が低下し、正方晶 $R_2T_{14}B$ 構造中の $4f$ サイトを占有する Ce_{4f} と $4g$ サイトを占有する Ce_{4g} の存在比率 $Ce_{4f} / (Ce_{4f} + Ce_{4g})$ も低下した。また、降温速度を $1 \times 10^{-2}^{\circ}C/秒$ とする温度帯域が $550^{\circ}C \sim 650^{\circ}C$ ($600 \pm 50^{\circ}C$)よりも高温である場合にも磁気特性が低下し、正方晶 $R_2T_{14}B$ 構造中の $4f$ サイトを占有する Ce_{4f} と $4g$ サイトを占有する Ce_{4g} の存在比率 $Ce_{4f} / (Ce_{4f} + Ce_{4g})$ も低下した。この降温速度を制御する温度帯域の高温化に伴う磁気特性の低下はエネルギーが過剰であるために、希土類元素が近接サイト外への移動してしまったことに起因すると本発明者らは考える。

[0055] [実施例3、実施例9～10]

正方晶 $R_2T_{14}B$ 構造の R を Nd とした場合でも、 R を Nd および Dy 、もしくは、 Nd および Tb とした場合でも、 R の半量を Ce のみにて置換した組成($x=0.5$ 、 $z=0.0$)において、 Nd を置換しない $Nd-Fe-B$ 系磁石(比較例1)と比較して、高い接着強度を有する永久磁石が得られることがわかった。また、前記の組成において、 $4f$ サイトを占有する Ce である Ce_{4f} と $4g$ サイトを占有する Ce である Ce_{4g} の存在比率 $Ce_{4f} / (Ce_{4f} + Ce_{4g})$ は $0.85 \sim 0.86$ であり、 R を置換した Ce の多くが $4f$ サイトを選択的に占有していることがわかった。

[表1]

	主相粒子組成	x	z	降温速度	制御温度帯	B _r	H _{cJ}	接着強度	Ce _{eff} / (Ce _{eff} +C)
				°C/sec	±50°C				
実施例1	(Nd _{0.80} Ce _{0.20}) ₂ Fe ₁₄ B	0.2	0.0	1.0E-02	600	1150	848	32.10	0.91
実施例2	(Nd _{0.60} Ce _{0.40}) ₂ Fe ₁₄ B	0.4	0.0	1.0E-02	600	1015	640	35.31	0.86
実施例3	(Nd _{0.50} Ce _{0.50}) ₂ Fe ₁₄ B	0.5	0.0	1.0E-02	600	870	601	35.84	0.86
実施例4	(Nd _{0.80} Ce _{0.10} Y _{0.10}) ₂ Fe ₁₄ B	0.2	0.5	1.0E-02	600	1171	966	32.04	0.88
実施例5	(Nd _{0.60} Ce _{0.20} Y _{0.20}) ₂ Fe ₁₄ B	0.4	0.5	1.0E-02	600	1137	893	33.68	0.87
実施例6	(Nd _{0.50} Ce _{0.25} Y _{0.25}) ₂ Fe ₁₄ B	0.5	0.5	1.0E-02	600	1096	952	34.00	0.87
実施例7	(Nd _{0.50} Ce _{0.40} Y _{0.10}) ₂ Fe ₁₄ B	0.5	0.2	1.0E-02	600	904	656	35.01	0.88
実施例8	(Nd _{0.50} Ce _{0.30} Y _{0.20}) ₂ Fe ₁₄ B	0.5	0.4	1.0E-02	600	989	873	34.68	0.87
実施例9	(Nd _{0.48} Dy _{0.01} Ce _{0.5}) ₂ Fe ₁₄ B	0.5	0.0	1.0E-02	600	897	880	34.39	0.86
実施例10	(Nd _{0.48} Tb _{0.01} Ce _{0.5}) ₂ Fe ₁₄ B	0.5	0.0	1.0E-02	600	815	1035	35.94	0.85
実施例11	(Nd _{0.50} Ce _{0.50}) ₂ Fe ₁₄ B	0.5	0.0	1.0E-03	600	821	628	35.83	0.87
実施例12	(Nd _{0.50} Ce _{0.50}) ₂ Fe ₁₄ B	0.5	0.0	1.0E-04	600	793	589	36.02	0.83
比較例1	Nd ₂ Fe ₁₄ B	0.0	0.0	1.0E-02	800	1210	960	30.26	—
比較例2	(Nd _{0.40} Ce _{0.60}) ₂ Fe ₁₄ B	0.6	0.0	1.0E-02	600	837	509	35.78	0.83
比較例3	(Nd _{0.30} Ce _{0.70}) ₂ Fe ₁₄ B	0.7	0.0	1.0E-02	600	724	469	35.31	0.82
比較例4	(Nd _{0.40} Ce _{0.48} Y _{0.12}) ₂ Fe ₁₄ B	0.6	0.2	1.0E-02	600	602	499	35.09	0.81
比較例5	(Nd _{0.40} Ce _{0.30} Y _{0.30}) ₂ Fe ₁₄ B	0.6	0.5	1.0E-02	600	914	840	33.45	0.82
比較例6	(Nd _{0.30} Ce _{0.35} Y _{0.35}) ₂ Fe ₁₄ B	0.7	0.5	1.0E-02	600	800	628	34.20	0.69
比較例7	(Nd _{0.50} Ce _{0.20} Y _{0.30}) ₂ Fe ₁₄ B	0.5	0.6	1.0E-02	600	1093	944	32.99	0.90
比較例8	(Nd _{0.50} Ce _{0.10} Y _{0.40}) ₂ Fe ₁₄ B	0.5	0.8	1.0E-02	600	1099	994	32.11	0.89
比較例9	(Nd _{0.80} Y _{0.20}) ₂ Fe ₁₄ B	0.2	1.0	1.0E-02	800	1217	1047	30.70	—
比較例10	(Nd _{0.60} Y _{0.40}) ₂ Fe ₁₄ B	0.4	1.0	1.0E-02	800	1160	1075	31.11	—
比較例11	(Nd _{0.50} Y _{0.50}) ₂ Fe ₁₄ B	0.5	1.0	1.0E-02	800	1158	1059	31.11	—
比較例12	(Nd _{0.40} Y _{0.60}) ₂ Fe ₁₄ B	0.6	1.0	1.0E-02	800	1096	889	31.52	—
比較例13	(Nd _{0.30} Y _{0.70}) ₂ Fe ₁₄ B	0.7	1.0	1.0E-02	800	978	782	31.75	—
比較例14	(Nd _{0.50} Ce _{0.50}) ₂ Fe ₁₄ B	0.5	0.0	1.0E+00	600	645	296	34.38	0.49
比較例15	(Nd _{0.50} Ce _{0.50}) ₂ Fe ₁₄ B	0.5	0.0	1.0E-01	600	651	275	35.31	0.54
比較例16	(Nd _{0.50} Ce _{0.50}) ₂ Fe ₁₄ B	0.5	0.0	5.0E-02	600	702	299	35.24	0.65
比較例17	(Nd _{0.50} Ce _{0.50}) ₂ Fe ₁₄ B	0.5	0.0	2.0E-02	600	655	416	35.74	0.67
比較例18	(Nd _{0.50} Ce _{0.50}) ₂ Fe ₁₄ B	0.5	0.0	5.0E-05	600	549	517	35.89	0.81
比較例19	(Nd _{0.50} Ce _{0.50}) ₂ Fe ₁₄ B	0.5	0.0	1.0E-02	800	619	438	35.48	0.70
比較例20	(Nd _{0.50} Ce _{0.50}) ₂ Fe ₁₄ B	0.5	0.0	1.0E-02	700	735	503	34.87	0.70
比較例21	(Nd _{0.50} Ce _{0.50}) ₂ Fe ₁₄ B	0.5	0.0	1.0E-02	500	774	547	35.52	0.70
比較例22	(Nd _{0.50} Ce _{0.50}) ₂ Fe ₁₄ B	0.5	0.0	1.0E-02	400	712	487	35.11	0.70
比較例23	(Nd _{0.5} Y _{0.25} Ce _{0.25}) ₂ Fe ₁₄ B	0.5	0.5	1.0E-02	800	896	757	33.97	0.73
比較例24	(Nd _{0.5} Y _{0.25} Ce _{0.25}) ₂ Fe ₁₄ B	0.5	0.5	1.0E-02	700	1004	870	34.15	0.79
比較例25	(Nd _{0.5} Y _{0.25} Ce _{0.25}) ₂ Fe ₁₄ B	0.5	0.5	1.0E-02	500	1012	720	34.49	0.81
比較例26	(Nd _{0.5} Y _{0.25} Ce _{0.25}) ₂ Fe ₁₄ B	0.5	0.5	1.0E-02	400	899	611	34.38	0.77

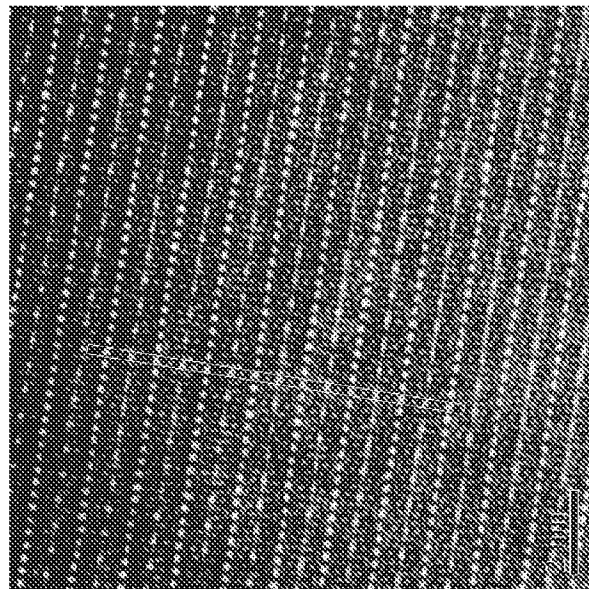
産業上の利用可能性

[0056] 以上のように、本発明に係る R-T-B 系永久磁石は民生、産業、輸送機器に広く用いられる永久磁石同期回転機、特に表面磁束型永久磁石同期回転機の界磁に有用である。

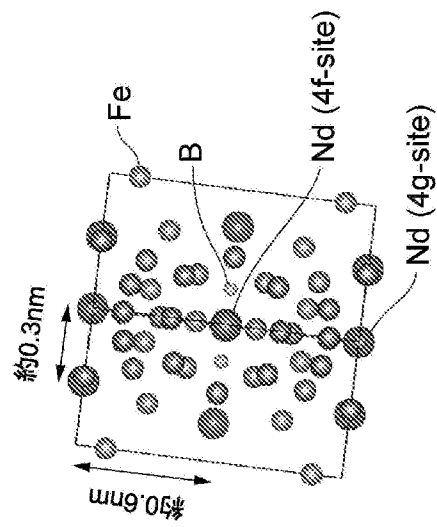
請求の範囲

- [請求項1] 組成が $(R_{1-x}(Ce_{1-z}Y_z)_x)_2T_{14}B$ (RはLa、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの1種以上からなる希土類元素であり、TはFeまたはFeおよびCoを必須とする1種以上の遷移金属元素、 $0.0 < x \leq 0.5$ 、 $0.0 \leq z \leq 0.5$) である主相粒子を含み、前記主相粒子における正方晶 $R_2T_{14}B$ 構造中の4fサイトを占有するCeを Ce_{4f} とし、4gサイトを占有するCeを Ce_{4g} としたときの存在比率 $Ce_{4f} / (Ce_{4f} + Ce_{4g})$ が、 $0.8 \leq Ce_{4f} / (Ce_{4f} + Ce_{4g}) \leq 1.0$ であることを特徴とするR-T-B系永久磁石。
- [請求項2] 請求項1に記載のR-T-B系永久磁石を備える回転機。

[図1]

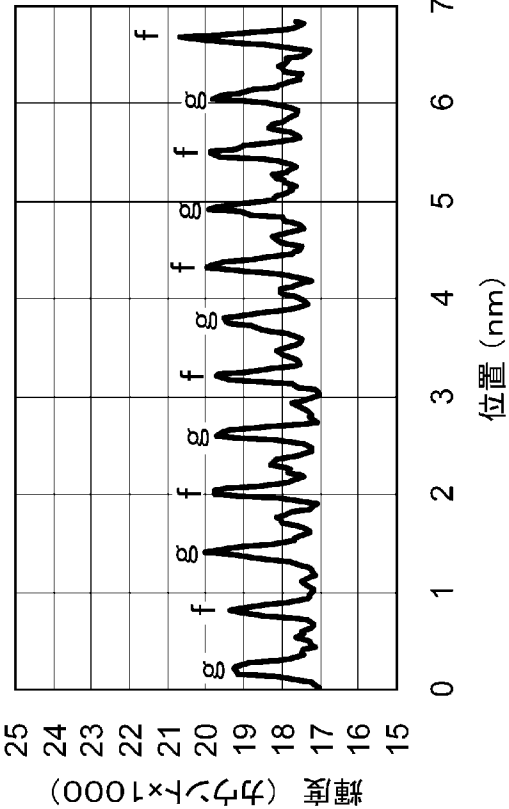
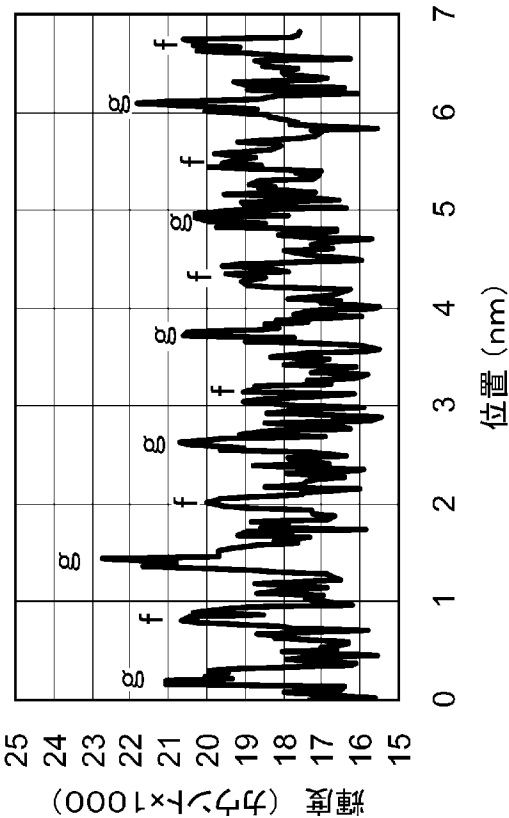


(a) HAADF像

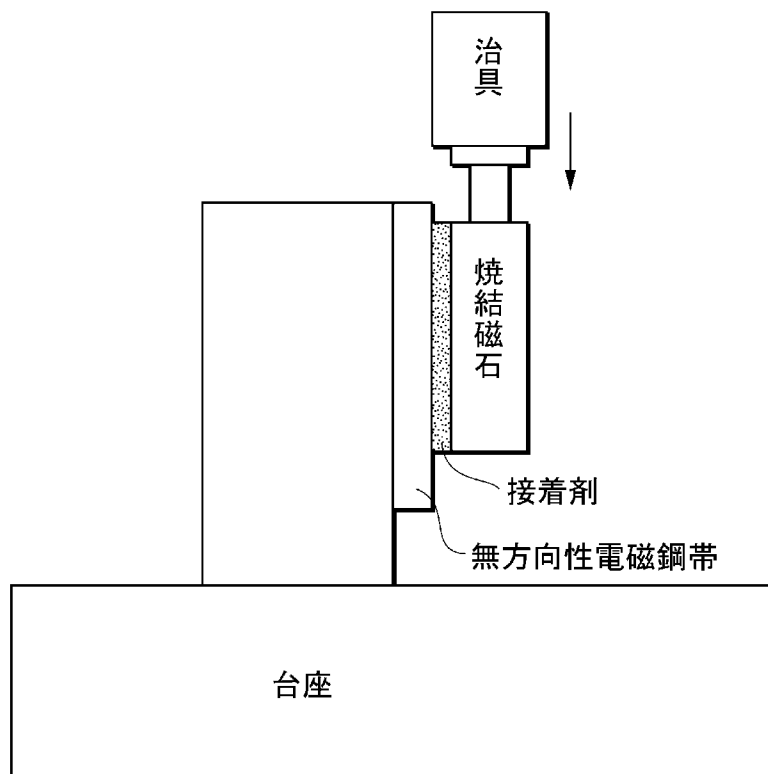


(b) 結晶構造模型

[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F1/057(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01F1/057

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-163014 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 19 June 1998 (19.06.1998), entire text; all drawings (Family: none)	1-2
X	JP 62-202506 A (TDK Corp.), 07 September 1987 (07.09.1987), entire text; all drawings & US 4765848 A & US 34838 E & EP 187538 A2 & DE 3582048 D	1-2
X	JP 62-281403 A (TDK Corp.), 07 December 1987 (07.12.1987), entire text; all drawings (Family: none)	1-2

☒ 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
11 April, 2014 (11.04.14)

Date of mailing of the international search report
22 April, 2014 (22.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053110

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 2002-190404 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 05 July 2002 (05.07.2002), entire text; all drawings & US 7048808 B2 & EP 1195779 A2 & DE 60119864 D & DE 60119864 T & AT 327561 T & KR 10-2002-0033507 A & CN 1347123 A	1-2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01F1/057(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01F1/057

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	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014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
X	JP 10-163014 A（信越化学工業株式会社）1998.06.19, 全文、全図（ファミリーなし）	1-2
X	JP 62-202506 A（ティーディーケー株式会社）1987.09.07, 全文、全図 & US 4765848 A & US 34838 E & EP 187538 A2 & DE 3582048 D	1-2
X	JP 62-281403 A（ティーディーケー株式会社）1987.12.07, 全文、全図（ファミリーなし）	1-2

☒ 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

11.04.2014

国際調査報告の発送日

22.04.2014

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）

井上 健一

5 D

9373

電話番号 03-3581-1101 内線 3551

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-190404 A (住友特殊金属株式会社) 2002. 07. 05, 全文、全 図 & US 7048808 B2 & EP 1195779 A2 & DE 60119864 D & DE 60119864 T & AT 327561 T & KR 10-2002-0033507 A & CN 1347123 A	1 - 2