

(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
2015年5月14日(14.05.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/068681 A1

- (51) 国際特許分類:
H01F 1/057 (2006.01) C22C 38/00 (2006.01)
B22F 3/00 (2006.01) H01F 1/08 (2006.01)
C22C 33/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/079183
- (22) 国際出願日: 2014年11月4日(04.11.2014)
- (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 2013-229783 2013年11月5日(05.11.2013) JP
特願 2013-229786 2013年11月5日(05.11.2013) JP
特願 2014-002050 2014年1月8日(08.01.2014) JP
特願 2014-002051 2014年1月8日(08.01.2014) JP
特願 2014-110669 2014年5月28日(28.05.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社 I H I (IHI CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目1番
1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 江口 晴樹(EGUCHI, Haruki); 〒1358710
東京都江東区豊洲三丁目1番1号 株式会社 I

H I 内 Tokyo (JP). 中野渡 功(NAKANOWATARI, Isao); 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目1番1号 株式会社 I H I 内 Tokyo (JP). 米山 夏樹(YONEYAMA, Natsuki); 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目1番1号 株式会社 I H I 内 Tokyo (JP). 伴野 秀和(TOMONO, Hidekazu); 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目1番1号 株式会社 I H I 内 Tokyo (JP). 高橋 寛郎(TAKAHASHI, Hiroo); 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目1番1号 株式会社 I H I 内 Tokyo (JP).

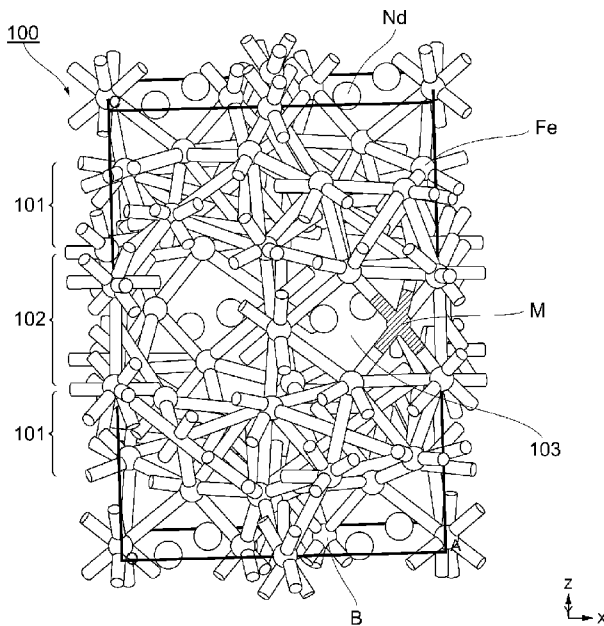
(74) 代理人: 大賀 眞司, 外(OHGA, Shinji et al.); 〒1400002 東京都品川区東品川二丁目3番12号 シーフォートスクエア センタービルディング 16階 サンネクスト国際特許事務所 Tokyo (JP).

(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,

[続葉有]

(54) Title: RARE EARTH PERMANENT MAGNET AND METHOD FOR MANUFACTURING RARE EARTH PERMANENT MAGNET

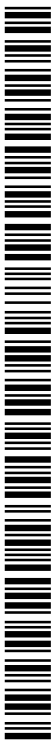
(54) 発明の名称: 希土類永久磁石および希土類永久磁石の製造方法



(57) Abstract: [Problem] To improve magnetic properties of a rare earth permanent magnet containing neodymium, iron, and boron. [Solution] The present invention is a rare earth permanent magnet having a compound expressed in formula (1) as the main phase. In formula (1), M is an element selected from among any of cobalt, beryllium, lithium, aluminum, and silicon, and x satisfies $0.01 \leq x \leq 0.25$. The main phase has an Nd-Fe-B layer and an Fe layer formed periodically, and a portion of the boron is substituted by one or more elements selected from a group comprising cobalt, beryllium, lithium, aluminum, and silicon. Additionally, the main phase includes terbium and praseodymium added to the above-mentioned contained components. The rare earth permanent magnet is further provided with an inter-granular phase containing one or more elements selected from a group comprising aluminum, copper, niobium, zirconium, titanium, and gallium.

(57) 要約: 【課題】 ネオジウム、鉄、ホウ素を含む希土類永久磁石の磁気特性を向上させる。

[続葉有]



WO 2015/068681 A1



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.

ロツパ (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).

- (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

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

【解決手段】 本発明は、下記式 (1) で表される化合物を主相とする希土類永久磁石である。式 (1) において、M はコバルト、ベリリウム、リチウム、アルミニウム、ケイ素のいずれかから選択される元素であり、x は、 $0.01 \leq x \leq 0.25$ を満たす。主相は Nd-Fe-B 層と Fe 層とを周期的に有し、ホウ素の一部が、コバルトと、ベリリウムと、リチウムと、アルミニウムと、ケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素に置換されてなる。また主相は、上記の含有成分に加えテルビウムやプラセオジムを含む。該希土類永久磁石は、さらにアルミニウム、銅、ニオブ、ジルコニウム、チタン、ガリウムとからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素を含有する粒界相を備える。

明 細 書

発明の名称：希土類永久磁石および希土類永久磁石の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ネオジム、鉄、ホウ素を含有する希土類永久磁石に関する。

背景技術

[0002] ネオジム (Nd)、鉄 (Fe)、ホウ素 (B) を含有する希土類永久磁石の磁気特性を向上させる技術として、FeをCoで置換させた磁石がある (特許文献1)。特許文献1は、Feを他原子で置換させた永久磁石の保磁力 H_c 、残留磁束密度 B_r 、最大エネルギー積 BH_{max} 等が網羅的に測定され、上記永久磁石の磁気特性の向上を示す。

[0003] また特許文献2は、重量%で、R (RはYを含む希土類元素の少なくとも1種であり、Rに占めるNdが50原子%以上である) : 25~35%、B : 0.8~1.5%、必要によりM (Ti、Cr、Ga、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Nb、Alから選ばれる少なくとも1種) : 8%以下、及び残部T (FeまたはFe及びCo) を含有する希土類焼結磁石を開示する。

[0004] 希土類永久磁石の磁気特性を向上させる他の提案として、Nd、Fe、Bからなるナノ粒子の硬磁性相をコアとし、所定のナノ粒子の軟磁性相をシェルとする2相複合構造を備えるナノコンポジット磁石がある。上記のナノコンポジット磁石は、特に軟磁性体の粒径を5nm以下の極微細粒からなる粒界で覆ってシェルとする場合に、コア/シェルの硬軟磁性相間に良好な交換相互作用が起き、飽和磁化を向上させることができる。

[0005] 特許文献3は、 $Nd_2Fe_{14}B$ 化合物粒子をコアとし、Fe粒子をシェルとするナノコンポジット磁石を開示する。シェル成分として高飽和磁化を備えるFeCo合金ナノ粒子を用いることにより、ナノコンポジット磁石の飽和磁化は更に向上する。特許文献4は、NdFeB硬磁性相のコアにFeCo軟磁性相のシェルを被覆させたナノコンポジット磁石を開示する。

[0006] 特許文献5は、原子百分率にて規定される磁氣的にハードな相の組成が R_xT_{100-x}

$x-yM_y$ (式中、Rは、希土類、イットリウム、スカンジウム、またはこれらの組み合わせ物から選択され;Tは1種以上の遷移金属から選択され;Mは、第IIIA族元素、第IVA族元素、第VA族元素、またはこれらの組み合わせ物から選択され;xは、対応する希土類遷移金属化合物におけるRの化学量論量より大きく;yは0～約25である)であり、少なくとも1種の磁氣的にソフトな相が、Fe、Co、またはNiを含有する少なくとも1種の軟磁性材料を含む、異方性バルクナノコンポジット希土類永久磁石を開示する。

[0007] しかし特許文献5に開示されるナノコンポジット希土類永久磁石は、冶金学的手法でソフトな相が形成される。そのため該ソフトな相を形成する粒子の粒径が大きく、交換相互作用を十分に得られない可能性がある。また合金ナノ粒子は、還元力が弱いと単層ナノ粒子の単なる集合体になりやすく、所望のナノコンポジット構造を得られない。したがって上記のナノコンポジット希土類永久磁石の磁気特性は、効果的な向上が見られない場合があると推察される。

[0008] 非特許文献1は、高温でFeCoナノ粒子を作製する方法を開示する。しかし高温で作製された該Nd₂Fe₁₄B粒子の保磁力H_{cj}は、良好でない。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：米国特許第5645651号公報
特許文献2：特開2003-217918号公報
特許文献3：特開2008-117855号公報
特許文献4：特開2010-74062号公報
特許文献5：特表2008-505500号公報

非特許文献

- [0010] 非特許文献1：G. S. Chaubey, J. P. Liu et al., J. Am. Chem. Soc. 129, 7214 (2007)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] しかし、希土類永久磁石の磁気特性の向上が更に求められる。本発明の課題は、Nd、Fe、Bを含有する化合物を主相とする希土類永久磁石の磁気特性を高めることである。

課題を解決するための手段

[0012] 上記課題を解決するため、本発明者らはNd₂Fe₁₄B粒子の構成原子を鋭意検討した結果、Nd₂Fe₁₄B粒子中のネオジム原子の磁気モーメントを向上させて永久磁石の磁気特性を向上させることを着想した。具体的には、Nd₂Fe₁₄B粒子に含有されるホウ素を他の原子に置換させることにより、上記のネオジム原子の磁気モーメントをさらに向上させることを着想した。

[0013] 加えて、ホウ素と置換できる他の原子を粒子中に含有させる場合の作用効果を検討した。その結果、該他の原子が鉄とも置換することにより、該粒子の磁気モーメントが更に向上する可能性を見出すに至った。

[0014] 本発明者らは、検討を進め、Nd₂Fe₁₄B粒子に粒界相を形成させることで、保磁力H_{cj}を向上させることができるとの知見を得た。本発明者らは、上記の着想と知見とに基づき本発明を完成させた。

[0015] 本発明は、下記式(1)で表される化合物を主相とする希土類永久磁石である。式(1)において、Mはコバルト、ベリリウム、リチウム、アルミニウム、ケイ素のいずれかから選択される元素であり、xは、0.01 ≤ x ≤ 0.25を満たし、より好ましくは0.02 ≤ x ≤ 0.25を満たす値である。

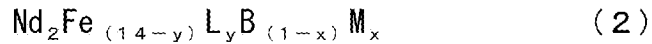
[化1]



[0016] 本発明は、下記式(2)で表される化合物を主相とする希土類永久磁石を包含する。式(2)において、MおよびLはコバルト、ベリリウム、リチウム、アルミニウム、ケイ素のいずれかから選択される元素であり、yは0 < y < 2であり、xは、0.01 ≤ x ≤ 0.25であり、0.01 < (x+y) < 2.25である。より好ましくは、yは0.1 < y < 1.2であり、xは0.02 ≤ x ≤ 0.25であり、0.12 < (x+y) < 1

.45を満たす値である。

[化2]



[0017] 本発明は、主相がNd-Fe-B層とFe層とを周期的に有し、Nd-Fe-B層が含有するホウ素の一部が、コバルトと、ベリリウムと、リチウムと、アルミニウムと、ケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素に置換されてなる希土類永久磁石である。

[0018] 上記のNd-Fe-B層は、テルビウムを含有することが好ましい。またNd-Fe-B層が、プラセオジウムとジスプロシウムとのいずれか一種以上の元素を含有することも好ましい。

[0019] 別の観点によれば、本発明は、ネオジウムと鉄とホウ素とを含有し、さらにコバルトと、ベリリウムと、リチウムと、アルミニウムと、ケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素を含有する主相を備える希土類永久磁石である。本発明の希土類永久磁石の総重量に対するネオジウムの含有量は20～35重量%であり、ホウ素の含有量は0.80～0.99重量%であり、コバルトと、ベリリウムと、リチウムと、アルミニウムと、ケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素の含有量の合計は0.8～1.0重量%である。

[0020] 本発明はさらにテルビウムを含有する希土類永久磁石を包含する。その場合、本発明の希土類永久磁石の総重量に対するネオジウムの含有量は20～35重量%であり、ホウ素の含有量は0.80～0.99重量%であり、コバルトと、ベリリウムと、リチウムと、アルミニウムと、ケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素の含有量の合計は、0.8～1.0重量%であり、テルビウムの含有量は2.0～10.0重量%であることが好ましい。

[0021] 本発明は、さらにプラセオジウムとジスプロシウムとのいずれか一種以上の元素を含有する主相を備える希土類永久磁石を包含する。プラセオジウムを含有する上記希土類永久磁石の総重量に対するネオジウムの含有量は15～40重量

%であり、プラセオジムの含有量が5~20重量%であり、ホウ素の含有量が0.80~0.99重量%であり、コバルトと、ベリリウムと、リチウムと、アルミニウムと、ケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素の含有量の合計が0.8~1.0重量%であり、テルビウムの含有量が2.0~10.0重量%であることが好ましい。

[0022] 本発明は、上記の主相と、アルミニウムと、銅と、ニオブと、ジルコニウムと、チタンと、ガリウムとからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素を含有する粒界相とを備える希土類永久磁石を包含する。該粒界相は、少なくとも、重量%でアルミニウムを0.1~0.4%と、銅を0.01~0.1%とを含有することが好ましい。

[0023] 本発明は、主相が、ネオジムと鉄とホウ素とを含有し、コバルトとベリリウムとリチウムとアルミニウムと、ケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素を含有する結晶を有し、前記結晶の焼結粒径の D_{50} が、2~25 μm であることが好ましい。また本発明の希土類永久磁石の焼結密度は、6~8 g/cm^3 であることが好ましい。

[0024] ネオジムと鉄とホウ素とを含有し、さらにコバルト、ベリリウム、リチウム、アルミニウム、ケイ素からなる群から選択されるいずれか一種以上の元素を含有し、テルビウムを含有する本発明は、温度条件20°Cで、mc1とmc2とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える。mc1とは、残留磁束密度 B_r が12.90kG以上であるとの磁気特性である。mc2とは、保磁力 H_{c_j} が27.90kOe以上であるとの磁気特性である。

[0025] 上記の元素を含有する本発明は、温度条件100°Cで、mc3とmc4とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える。mc3とは、残留磁束密度 B_r が11.80kG以上であるとの磁気特性である。mc4とは、保磁力 H_{c_j} が17.40kOe以上であるとの磁気特性である。

[0026] 上記の元素を含有する本発明は、温度条件160°Cで、mc5とmc6とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える。mc5とは、残留磁束密度 B_r が10.80kG以上であるとの磁気特性である。mc6とは、保磁力 H_{c_j} が10.50kOe以上であるとの磁気特性である。

e以上であるとの磁気特性である。

[0027] 上記の元素を含有する本発明は、温度条件200℃で、mc7とmc8とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える。mc7とは、残留磁束密度Brが10.10kG以上であるとの磁気特性である。mc8とは、保磁力 H_{cj} が6.60kOe以上であるとの磁気特性である。

[0028] ネオジムと鉄とホウ素とを含有し、さらにコバルト、ベリリウム、リチウム、アルミニウム、ケイ素からなる群から選択されるいずれか一種以上の元素を含有し、テルビウムを含有し、加えてプラセオジムとジスプロシウムとのいずれか一種以上の元素を含有する本発明は、温度条件20℃で、mc9とmc10とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える。mc9とは、残留磁束密度Brが12.50kG以上であるとの磁気特性である。mc10とは、保磁力 H_{cj} が21.20kOe以上であるとの磁気特性である。

[0029] 上記の元素を含む本発明は、温度条件100℃で、mc11とmc12とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える。mc11とは、残留磁束密度Brが11.60kG以上であるとの磁気特性である。mc12とは、保磁力 H_{cj} が11.80kOe以上であるとの磁気特性である。

[0030] 上記の元素を含む本発明は、温度条件160℃で、mc13とmc14とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える。mc13とは、残留磁束密度Brが10.60kG以上であるとの磁気特性である。mc14とは、保磁力 H_{cj} が6.20kOe以上であるとの磁気特性である。

[0031] 上記の元素を含む本発明は、温度条件200℃で、mc15とmc16とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える。mc15とは、残留磁束密度Brが9.60kG以上であるとの磁気特性である。mc16とは、保磁力 H_{cj} が3.80kOe以上であるとの磁気特性である。

[0032] 上記の所定の主相と、アルミニウムと、銅と、ニオブと、ジルコニウムと、チタンと、ガリウムとからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素を含有する本発明は、温度条件20℃で、mc17とmc18とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える。mc17とは、残留磁束密度Brが11.

40kG以上であるとの磁気特性である。mc18とは、保磁力 H_{cj} が28.00kOe以上であるとの磁気特性である。

[0033] 上記の元素を含む本発明は、温度条件100℃で、mc19とmc20とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える。mc19とは、残留磁束密度Brが10.60kG以上であるとの磁気特性である。mc20とは、保磁力 H_{cj} が17.70kOe以上であるとの磁気特性である。

[0034] 上記の元素を含む本発明は、温度条件160℃で、mc21とmc22とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える。mc21とは、残留磁束密度Brが9.80kG以上であるとの磁気特性である。mc22とは、保磁力 H_{cj} が10.60kOe以上であるとの磁気特性である。

[0035] 上記の元素を含む本発明は、温度条件200℃で、mc23とmc24とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える。mc23とは、残留磁束密度Brが9.00kG以上であるとの磁気特性である。mc24とは、保磁力 H_{cj} が6.70kOe以上であるとの磁気特性である。

[0036] 本発明の希土類永久磁石の引張強度は、80MPa以上であり、100MPa以上が好ましく、150MPa以上がより好ましい。

[0037] 本発明は、希土類永久磁石の製造方法を包含する。すなわち、ネオジムと鉄とホウ素とを含有し、コバルトと、ベリリウムと、リチウムと、アルミニウムと、ケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素と、テルビウムとを含有し、アルミニウムと、銅と、ニオブと、ジルコニウムと、チタンと、ガリウムとからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素とを含有する原料化合物を、主相形成温度で保持した後、粒界相形成温度まで低下させて、ネオジムと鉄とホウ素とを含有し、コバルトと、ベリリウムと、リチウムと、アルミニウムと、ケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素と、テルビウムを含有する主相を形成し、さらに粒界相形成温度で保持して、アルミニウムと、銅と、ニオブと、ジルコニウムと、チタンと、ガリウムとからなる群から選択される一種以上の元素を含有する粒界相を形成する熱処理工程を含む、希土類永久磁石の製造方法を包含する。

[0038] 本発明は、ネオジムとプラセオジムと鉄とホウ素とを含有し、コバルトと、ベリリウムと、リチウムと、アルミニウムと、ケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素と、テルビウムと、ジスプロシウムとのいずれか一種以上の元素とを含有し、アルミニウムと、銅と、ニオブと、ジルコニウムと、チタンと、ガリウムとからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素を含有する原料化合物を、主相形成温度で保持した後、粒界相形成温度まで低下させて、ネオジムとプラセオジムと鉄とホウ素とを含有し、さらにコバルトと、ベリリウムと、リチウムと、アルミニウムと、ケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素と、テルビウムと、ジスプロシウムとのいずれか一種以上の元素を含有する主相を形成し、粒界相形成温度で保持して、アルミニウムと、銅と、ニオブと、ジルコニウムと、チタンと、ガリウムとからなる群から選択される一種以上の元素を含有する粒界相を形成する熱処理工程を含む、希土類永久磁石の製造方法を包含する。

[0039] 熱処理工程は、1000～1200℃で3～5時間保持した後、880～920℃で4～5時間保持し、その後、480～520℃で3～5時間保持することが好ましい。

発明の効果

[0040] 本発明は、上記の所定の結晶構造を備える化合物を主相とすることにより、磁気モーメントを向上させることができる。これにより本発明の希土類永久磁石は、保磁力 H_{c_j} や残留磁束密度 B_r や最大エネルギー積 BH_{max} が良好になる。

図面の簡単な説明

[0041] [図1]本発明の結晶構造の例を示す概略図である。

[図2]本発明の結晶構造の例を示す概略図である。

[図3] $Nd_2Fe_{14}B$ 粒子の結晶の電子状態密度を示す図である。

[図4] $Nd_2Fe_{14}B$ 粒子の結晶の電子状態密度を示す図である。

[図5] $Nd_2Fe_{14}B$ 粒子の結晶の電子状態密度を示す図である。

[図6]本発明の微細組織の模式図である。

[図7]本発明の実施例と比較例との組成表である。

[図8]本発明の実施例の磁気特性を示す表である。

- [図9]本発明の実施例の磁気特性を示す表である。
- [図10]本発明の実施例の磁気特性を示す表である。
- [図11]本発明の実施例を加工した針状物のSEM写真である。
- [図12]本発明の実施例を加工した針状物の3D原子像である。
- [図13]本発明の実施例の結晶構造の3DAPによる解析結果である。
- [図14]本発明の実施例の結晶構造の3DAPによる解析結果である。
- [図15]本発明の実施例の結晶構造の3DAPによる解析結果である。
- [図16]本発明の希土類永久磁石の主相の結晶構造のモデル図である。
- [図17]本発明の実施例の結晶構造の3DAPによる解析結果である。
- [図18]本発明の実施例の結晶構造の3DAPによる解析結果である。
- [図19]本発明の実施例の結晶構造の3DAPによる解析結果である。
- [図20]本発明の実施例の結晶構造の3DAPによる解析結果である。
- [図21]本発明の実施例の結晶構造の3DAPによる解析結果である。
- [図22]本発明の実施例の結晶構造の3DAPによる解析結果である。
- [図23]本発明の実施例の結晶構造の3DAPによる解析結果である。
- [図24]本発明の実施例の結晶構造の3DAPによる解析結果である。
- [図25]本発明の実施例の結晶構造の3DAPによる解析結果である。
- [図26]本発明の実施例の結晶構造のリートベルト法による解析結果である。
- [図27]本発明の実施例の結晶構造のリートベルト法による解析結果である。
- [図28]本発明の実施例の磁気特性を示す表である。
- [図29]本発明の実施例の磁気特性を示す表である。
- [図30]本発明の実施例の結晶構造のリートベルト法による解析結果である。
- [図31]本発明の実施例の結晶構造のリートベルト法による解析結果である。
- [図32]本発明の実施例の磁気特性を示す表である。
- [図33]本発明の実施例の磁気特性を示す表である。
- [図34]本発明の実施例の結晶構造のリートベルト法による解析結果である。
- [図35]本発明の実施例の結晶構造のリートベルト法による解析結果である。
- [図36]本発明の実施例の磁気特性を示す表である。

[図37]本発明の実施例の磁気特性を示す表である。

[図38]本発明の実施例の結晶構造のリートベルト法による解析結果である。

[図39]本発明の実施例の結晶構造のリートベルト法による解析結果である。

[図40]本発明の実施例の磁気特性を示す表である。

[図41]本発明の実施例の磁気特性を示す表である。

[図42]本発明の実施例の結晶構造のリートベルト法による解析結果である。

[図43]本発明の実施例の結晶構造のリートベルト法による解析結果である。

[図44]本発明の実施例の磁気特性を示す表である。

[図45]本発明の実施例の磁気特性を示す表である。

[図46]本発明の実施例の磁気特性を示す表である。

[図47]本発明の実施例の磁気特性を示す表である。

[図48]本発明の比較例の熱処理後の状態を示す表である。

発明を実施するための形態

[0042] 本発明を説明するため、本発明者らが行ったNd₂Fe₁₄B粒子の結晶の検討を記載する。本発明者らは、平面波基底を用いた第一原理擬ポテンシャル法により、Nd₂Fe₁₄B粒子の磁気モーメントを計算し、図3～図5に示される結果を得た。なお、以下の記載において、それぞれ図3 (a) とは図3左図、図3 (b) とは図3右図、図4 (a) とは図4左図、図4 (b) とは図4右図、図5 (a) とは図5左図、図5 (b) とは図5右図を指す。

[0043] 図3 (a) は、本発明者らが得たNd₂Fe₁₄B粒子の結晶全体の電子状態密度を示す図である。図3 (b) は、該結晶中にあるFe原子とNd原子全体のd軌道とf軌道との部分電子状態密度を示す図である。図3 (a) と図3 (b) とに示される電子状態密度の波形は近似していた。Nd₂Fe₁₄B粒子は、Feが約70at%を占める。Nd₂Fe₁₄B粒子の磁性はFeに由来し、NdはFeのスピン方向をそろえることにより該粒子の磁性発現に寄与すると考えられている。図3 (a) と図3 (b) との結果は、上記の知見と一致した。

[0044] 図4 (a) は、本発明者らが得たNd₂Fe₁₄B粒子中のB-Fe最近接原子のs軌道とp軌道とd軌道との部分電子状態密度の和を示す図である。図4 (b) は、B-Fe最

近接原子のp軌道とd軌道との部分電子状態密度を示す図である。第一原理計算ソフトCASTEP（アクセルリス社製）による計算では、上記のBとFeとの最近接原子間距離は2.09Åであった。図4（b）により、ホウ素のp軌道の分極を確認した。

[0045] さらに本発明者らは、Nd₂Fe₁₄B粒子中のB原子のs軌道とp軌道とにおける局所電子状態密度を計算し、図5（a）および図5（b）とに示す結果を得た。図5（a）および図5（b）により、B原子はs軌道とp軌道との双方で分極することを確認した。

[0046] 従来、Nd₂Fe₁₄B粒子中のホウ素は結晶構造の安定化に関与すると考えられている。しかし、上記の図4と図5との結果は、B原子が結晶構造の安定化だけでなく、Nd₂Fe₁₄B粒子の磁性発現に関与することを示唆する。

[0047] 表1は、中性子回折法で得られた原子位置（O. Isnard et. al J. Appl. Phys. 78（1995）1892-1898）に基づいて磁気モーメントを計算した表である。表1は、Nd₂Fe₁₄B粒子中のNd原子の磁気モーメントは4μ_B未満であり、磁気モーメントが小さいことを示す。そのような磁気モーメントの減少の一因は、該粒子の結晶構造内でNd原子とB原子とが共有結合し、Nd原子のf電子の一部がホウ素原子のs軌道に供与されることであると推察される。その結果、粒子中のNd原子の磁性が消失すると考えられる。

[0048]

[表1]

Site	格子定数を規格化したときの原子位置 Fractional atomic positions			Nd ₂ Fe ₁₄ Bの磁気モーメント (μ_B)
	x	y	z	Nd ₂ Fe ₁₄ B
Nd(1)	0.1415	0.1415	0	2.62
Nd(2)	-0.2687	0.2687	0	2.58
Fe(1)	0	0.5	0	2.74
Fe(2)	0.7235	0.0671	0.3731	2.56
Fe(3)	0.4621	0.1413	0.3237	2.64
Fe(4)	0.1826	0.1826	0.2535	2.86
Fe(5)	0.4021	0.4021	0.2951	2.66
Fe(6)	0	0	0.3856	2.38
B	0.3757	0.3757	0	-0.16

[0049] 上記の検討により本発明者らは、B原子が分極し、Nd₂Fe₁₄B粒子の磁性抑制に関与するとの知見を得た。かかる知見に基づき、Nd₂Fe₁₄B粒子の結晶中のB原子を他の原子で置換することで該粒子の磁性を向上させることを着想した。

[0050] 本発明の希土類永久磁石は、下記式(1)で表される化合物を主相とする。本発明においては、単位格子中の該化合物の原子数は、粒子全体の原子数の90~98at%を占める。ただし本発明の作用効果を得られる限り、本発明は、主相に上記の化合物でない不純物を含有することを許容する。

[0051] [化3]



式(1)において、Mはコバルト、ベリリウム、リチウム、アルミニウム、ケイ素のいずれかから選択される元素である。またxは、 $0.01 \leq x \leq 0.25$ を満たし、より好ましくは、 $0.03 \leq x \leq 0.25$ である。

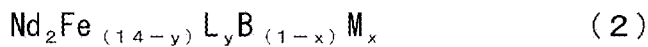
[0052] 本発明は、従来のNd₂Fe₁₄B結晶中のホウ素の一部を所定の元素に置換させた構成である。これにより本発明は、ネオジムのf電子の他原子への移動を抑制することができる。そのためネオジムの不対電子数が維持されやすく、上記

の従来の結晶と比較してNd原子の磁気モーメントを向上させることができる。式(1)において、 $x < 0.01$ の場合、磁気モーメントが低下する。 $x > 0.25$ の場合、結晶構造が維持されないため合成できない。

[0053] 本発明は、主相に含まれるホウ素の一部が、コバルトと、ベリリウムと、リチウムと、アルミニウムと、ケイ素とからなる群から選択される一種以上の原子に置換されてなる。これにより本発明は、不対電子の減少を抑制し磁気特性を向上させる。

[0054] 本発明は、従来のNd₂Fe₁₄B結晶中のホウ素の一部と鉄の一部とを所定の元素に置換させた構成でもよい。そのような構成は、下記式(2)により表せる。

[0055] [化4]



式(2)において、MおよびLはコバルト、ベリリウム、リチウム、アルミニウム、ケイ素のいずれかから選択される元素であり、 y は $0 < y < 2$ であり、 x は $0.01 \leq x \leq 0.25$ であり、 $0.01 < (x+y) < 2.25$ である。より好ましくは、 y は $0.1 < y < 1.2$ であり、 x は $0.02 \leq x \leq 0.25$ であり、 $0.12 < (x+y) < 1.45$ である。

[0056] この場合も上記の従来の結晶と比較してNd原子の磁気モーメントを向上させることができる。また、従来公知の知見によりFe原子の磁気モーメントを向上させることができる。式(2)において、 $y \geq 2$ の場合、鉄原子の磁気モーメントが低下する。 $x < 0.01$ または $x > 0.25$ の場合、ネオジウム原子の磁気モーメントが低下する。 x と y と $x+y$ とが、それぞれ所定の範囲から外れる場合、ネオジウム原子と鉄原子の磁気モーメントが低下する。

[0057] 本発明の主相の化合物は、式(1)または式(2)に示す組成を備えるため、該化合物に含有されるNd原子の磁気モーメントが、Nd₂Fe₁₄B結晶中のNd原子の磁気モーメントより大きい。本発明のNd原子の磁気モーメントは少なくとも $2.70 \mu_B$ より大きく、好ましくは $3.75 \sim 3.85 \mu_B$ であり、より好ましくは $3.80 \sim 3.85 \mu_B$ である。

- [0058] すなわち本発明はNd原子の磁性が発現するため、Fe原子とNd原子とに由来する磁性により良好な磁気特性を備える。本発明の磁気特性は、保磁力 H_{cj} や残留磁束密度 B_r により評価できる。本発明の磁気特性は、従来の $Nd_2Fe_{14}B$ 結晶からなる希土類永久磁石と比較して40~50%程度向上する。
- [0059] 本発明の主相を構成する化合物は、コバルト、ベリリウム、リチウム、アルミニウム、ケイ素から選ばれるいずれか一種以上の元素と、ネオジムと鉄とホウ素とを含有する。上記式(1)と式(2)とに表される結晶構造の例の概略図を、それぞれ図1と図2とに示す。
- [0060] 図1は、式(1)で表される本発明の結晶構造の例を示す概略図である。図1に示されるように、該化合物はFeからなる基本骨格を有し、z軸方向にはFe層101とNd-B-M層102とが交互に存在する。Nd-B-M層102は、ネオジム(Nd)とホウ素(B)と元素Mとを含有し、格子間隙103が存在する。
- [0061] 元素Mは、その波動関数が該格子間隙103に適合するものや、ホウ素より小さい原子半径を有するもの、たとえばコバルト、ベリリウム、リチウム、アルミニウム、ケイ素のいずれかの元素が適宜選択される。そのような元素を原料成分とする該化合物は、従来公知の $Nd_2Fe_{14}B$ 結晶と比較して、B原子の一部をM原子に置換させた構造となり、正方晶で $P4/mnm$ 、格子定数 $a=8.81 \text{ \AA}$ 、 $c=12.21 \text{ \AA}$ の結晶構造を有する。
- [0062] 式(1)の元素Mとしては、コバルト、ベリリウム、リチウム、アルミニウム、ケイ素のうちいずれか一つ以上が好ましく選択される。コバルトがさらに好ましい。
- [0063] 上記化合物の構成元素の含有比は、原子数としてネオジム(Nd) : 鉄(Fe) : ホウ素(B) : M = 2 : 14 : (1-x) : xであり、 x は $0.01 \leq x \leq 0.25$ を満たすことが好ましく、 $0.03 \leq x \leq 0.25$ を満たすことがより好ましい。上記の含有比の合金を焼結させることにより、自然にBの一部を他の元素Mで置換させることができる。
- [0064] 元素Mが該化合物微粒子のネオジム原子数に対し1~25at%含有されることにより、該化合物は、Nd原子からB原子への電子供与が低減され、Nd原子の磁

気モーメントを向上させることができる。その結果、本発明は磁気モーメントが高く、磁気特性が良好である。

[0065] 図2は、式(2)で表される本発明の結晶構造の例を示す概略図である。図2に示されるように、該化合物はFe原子とL原子とからなる基本骨格を有し、z軸方向にはFe-L層201とNd-B-M層202とが交互に存在する。Nd-B-M層202は、ネオジウム(Nd)とホウ素(B)とM原子とを含有し、格子間隙203が存在する。

[0066] 上記基本骨格の鉄は高密度であるため、鉄原子より原子半径が過度に大きい元素は元素Lとして選択しがたい。ただしお互いの元素の波動関数が良く重なりあえば、該結晶内の鉄原子と置換されやすいと推察される。図2に示される元素Mの説明は、図1に示される元素Mについての上記の説明と同じである。

[0067] 上記の条件を満たす式(2)の元素Mおよび元素Lとして、コバルト、ベリリウム、リチウム、アルミニウム、ケイ素のうちいずれか一つ以上が好ましく選択される。コバルトはより好ましい。MとLとは通常同じ元素が選択されるが、MとLとで異なる元素を選択してもよい。製造工程を簡便にする観点からは、同じ元素を選択することが好ましい。Fe原子の磁気モーメントを向上させる観点からは、少なくともMにコバルトを選択することが好ましい。

[0068] 式(2)で表される化合物の構成元素の含有比は、原子数としてネオジウム(Nd) : 鉄(Fe) : L : ホウ素(B) : M = 2 : (14-y) : y : (1-x) : xである。yは $0 < y < 2$ を満たすことが好ましく、 $0.1 < y < 1.2$ がより好ましい。xは、 $0.01 \leq x \leq 0.25$ を満たすことが好ましく、 $0.02 \leq x \leq 0.25$ がより好ましい。さらにxとyとは、 $0.01 < (x+y) < 2.25$ を満たすことが好ましく、 $0.12 < (x+y) < 1.45$ がより好ましい。

[0069] 式(2)で表される化合物において、元素Mが該化合物微粒子のNd原子数に対し1~25at%含有されることにより、該化合物はNd原子からB原子への電子供与が低減され、Nd原子の磁気モーメントを向上させることができる。その結果、本発明は磁気モーメントが高く、磁気特性が良好である。

[0070] 本発明の希土類永久磁石は、Nd-Fe-B層とFe層とを周期的に有し、Nd-Fe-B層に含有されるホウ素の一部が、コバルトと、ベリリウムと、リチウムと、

アルミニウムと、ケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素に置換されてなる。

[0071] 図16は、本発明の実施例をThree Dimensional Atom Probe (3DAP)で解析した結果得られた、本発明の希土類永久磁石の主相の結晶構造を表すモデル図である。実施例とその解析方法の詳細は、後に説明する。図16において、500は、主相の単位格子、501はFe層、502はNd-Fe-B層である。図16は、Fe層501とNd-Fe-B層502とが交互に存在することを示す。後に説明するリートベルト法による解析結果は、従来のNd₂Fe₁₄B結晶中のNd-Fe-B層のB原子が存在するサイトにコバルト原子が存在することを示す。

[0072] 本発明は、Nd-Fe-B層がテルビウムを含有することが好ましい。またNd-Fe-B層がプラセオジウムとジスプロシウムとのいずれか一種以上の元素を含有することが好ましい。テルビウムと、プラセオジウムと、ジスプロシウムとが、Nd-Fe-B層のいずれのサイトに存在する態様も本発明の主相の結晶構造に該当する。すなわち、テルビウムと、プラセオジウムと、ジスプロシウムとは、それぞれNdやFeと置換していてもよく、格子間隙に入り込んでいてもよい。

[0073] 上記に説明する本発明を主相の含有成分の観点から整理すると、ネオジウムと鉄とホウ素とを含有し、さらにコバルト、ベリリウム、リチウム、アルミニウム、ケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素を含有すると言い換えることができる。

[0074] 本発明の希土類永久磁石は、鉄を主成分として他のいずれの含有成分よりも多く含有し、鉄の含有量は、他の含有成分に対し残部と表現される場合もある。他の含有成分については、希土類永久磁石の総重量に対し、ネオジウムの含有量が好ましくは20~35重量%であり、より好ましくは、22~33重量%である。ホウ素の含有量が好ましくは0.80~0.99重量%であり、より好ましくは0.82~0.98重量%である。コバルトと、ベリリウムと、リチウムと、アルミニウムと、ケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素の含有量の合計は、0.8~1.0重量%である。これにより本発明は、良好な残留磁束密度Brを得られる。

[0075] 本発明は、上記の含有成分に加えて、好ましくはテルビウムを含有する。コバルト、ベリリウム、リチウム、アルミニウム、ケイ素からなる群から選択されるいずれか一種以上の元素に加え、テルビウムを含有させることにより、本発明は希土類永久磁石の保磁力 H_{c_j} を向上させることができる。

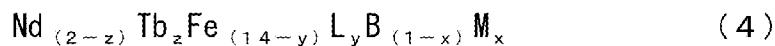
[0076] テルビウムを含有する化合物は、下記式 (3) または式 (4) で表すことができる。

[化5]



上記式 (3) において、Mはコバルト、ベリリウム、リチウム、アルミニウム、ケイ素のいずれかから選択される元素であり、xは、 $0.01 \leq x \leq 0.25$ を満たし、zは、 $1 < z < 1.8$ を満たす。式 (3) において、 $x < 0.01$ の場合、ネオジウム原子の磁気モーメントが低下する。 $x > 0.25$ の場合、結晶構造が不安定になる。 $z \leq 1$ の場合、保持力低下の原因になる。 $z \geq 1.8$ の場合、残留磁束密度が低下する。

[0077] [化6]



上記式 (4) において、MおよびLはそれぞれコバルト、ベリリウム、リチウム、アルミニウム、ケイ素のいずれかから選択される元素であり、yは $0 < y < 2$ であり、xは、 $0.01 \leq x \leq 0.25$ であり、 $0.01 < (x+y) < 2.25$ である。またzは、 $1 < z < 1.8$ である。xとyとzとx+yとが、上記の範囲から外れる場合、残留磁束密度と保磁力とが低くなる。

[0078] テルビウムを含有する本発明の希土類永久磁石は、鉄を主成分として他のいずれの含有成分よりも多く含有し、鉄の含有量は、他の含有成分に対し残部と表現される場合もある。他の含有成分については、希土類永久磁石の総重量に対し、ネオジウムの含有量が好ましくは20~35重量%であり、より好ましくは、22~33重量%である。ホウ素の含有量が好ましくは0.80~0.99重量%であり、より好ましくは0.82~0.98重量%である。コバルト、ベリリウム

、リチウム、アルミニウム、ケイ素からなる群から選択されるいずれか一種以上の元素の含有量の合計は、0.8~1.0重量%である。テルビウムの含有量は2.0~10.0重量%であり、より好ましくは2.5~4.5重量%である。これにより本発明は、良好な残留磁束密度Brを得られる。

[0079] 本発明は、ネオジムと鉄とホウ素とを含有し、さらにコバルト、ベリリウム、リチウム、アルミニウム、ケイ素からなる群から選択されるいずれか一種以上の元素を含有し、テルビウムを含有する場合、温度条件20°Cで、mc1とmc2とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える。

[0080] mc1とは、残留磁束密度Brが12.90kG以上であるとの磁気特性である。mc1としては、残留磁束密度Brが13.00kG以上であることがより好ましい。mc2とは、保磁力 H_{cj} が27.90kOe以上であるとの磁気特性である。mc2としては、保磁力 H_{cj} が28.20kOe以上であることがより好ましい。なお、本発明の磁気特性は、いずれも従来公知の試料温度可変装置付のパルス励磁型磁気特性測定装置を用いて測定できる。

[0081] 上記の元素を含有する本発明は、温度条件100°Cで、mc3とmc4とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える。mc3とは、残留磁束密度Brが11.80kG以上であるとの磁気特性である。mc3としては、残留磁束密度Brが11.85kG以上であることがより好ましい。mc4とは、保磁力 H_{cj} が17.40kOe以上であるとの磁気特性である。mc4としては、保磁力 H_{cj} が18.20kOe以上であることがより好ましい。

[0082] 上記の元素を含有する本発明は、温度条件160°Cで、mc5とmc6とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える。mc5とは、残留磁束密度Brが10.80kG以上であるとの磁気特性である。mc5としては、残留磁束密度Brが10.95kG以上であることがより好ましい。mc6とは、保磁力 H_{cj} が10.50kOe以上であるとの磁気特性である。mc6としては、保磁力 H_{cj} が11.00kOe以上であることがより好ましい。

[0083] 上記の元素を含有する本発明は、温度条件200°Cで、mc7とmc8とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える。mc7とは、残留磁束密

度Brが10.10kG以上であるとの磁気特性である。mc7としては、残留磁束密度Brが10.14kG以上であることがより好ましい。mc8とは、保磁力 H_{cj} が6.60kOe以上であるとの磁気特性である。mc8としては、保磁力 H_{cj} が6.90kOe以上であることがより好ましい。本発明は、残留磁束密度Brと保磁力 H_{cj} とがいずれも良好である。この本発明の磁気特性は、室温よりも高い温度条件においても低下しない。

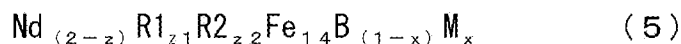
[0084] 本発明は、プラセオジムやジスプロシウム等磁気特性の向上に寄与する元素を含有してもよい。プラセオジムを含有することにより、優れた磁気特性を備える本発明の希土類永久磁石を、低コストで製造できる。本発明に含有されるプラセオジムは主にネオジムと置換される。また結晶構造内の他の領域にも分散しうる。本発明に含有されるネオジムとプラセオジムの原子数比は、80：20～70：30である。

[0085] 低コスト化の観点からは、プラセオジムの割合が大きくネオジムの割合が小さいほど好ましいが、ネオジムの割合が上記の原子数比で70より小さくなると、残留磁束密度Brが低下する可能性が高くなる。

[0086] ジスプロシウムを含有することにより、テルビウムを含有させた場合と同様に磁気特性を向上できる。本発明に含有されるジスプロシウムは、鉄と置換される。鉄との置換元素として、ジスプロシウムを単独で用いてもよく、テルビウムと併用してもよい。なお、テルビウムやプラセオジム等は鉄と置換される他、結晶構造内の他の領域にも分散しうる。

[0087] プラセオジムやジスプロシウムを含有する化合物は、下記式(5)または式(6)で表すことができる。

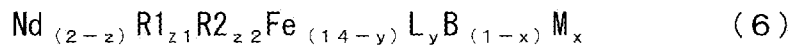
[化7]



上記式(5)において、Mはコバルトと、ベリリウムと、リチウムと、アルミニウムと、ケイ素とのいずれかから選択される元素であり、 x は $0.01 \leq x \leq 0.25$ を満たす。R1はプラセオジムであり、R2はテルビウムと、ジスプロシウム

とのいずれか一種以上の元素である。zとz1とz2とは、 $z=z1+z2$ と、 $1<z<1.8$ と、 $0<z1<1.8$ とを満たす。xとzとz1とz2とが、上記の範囲を外れる場合、残留磁束密度と保磁力とが低くなる。

[0088] [化8]



上記式(6)において、MおよびLはコバルトと、ベリリウムと、リチウムと、アルミニウムと、ケイ素とのいずれかから選択される元素であり、yは $0<y<2$ であり、xは、 $0.01 \leq x \leq 0.25$ であり、 $0.01 < (x+y) < 2.25$ を満たす。zは、 $1 < z < 1.8$ である。R1はプラセオジウムであり、R2はテルビウムと、ジスプロシウムとのいずれか一種以上の元素である。zとz1とz2とは、 $z=z1+z2$ と、 $1 < z < 1.8$ と、 $0 < z1 < 1.8$ とを満たす。xとyとx+yとzとz1とz2とが、上記の範囲を外れる場合、結晶構造を維持できなくなる。

[0089] 本発明の主相は、ネオジウムと鉄とホウ素とを含有し、コバルトとベリリウムとリチウムとアルミニウムとケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素を含有する結晶を有する。前記結晶の焼結粒径の D_{50} は、 $2 \sim 25 \mu\text{m}$ が好ましく、 $3 \sim 15 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $3 \sim 11 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。特に結晶を微細化させて $3 \sim 6 \mu\text{m}$ にした場合、テルビウムの含有量を低減しても良好な磁気特性を備えるため好ましい。

[0090] 本発明において D_{50} とは、体積基準での合金微粒子群の累積分布におけるメディアン径である。 D_{50} は、レーザ回折式粒子径分布測定装置を用いて公知の方法で測定できる。本発明の「粉末粒径」と「焼結粒径」と「粒径」とを表す数値は、全て D_{50} である。

[0091] 本発明に用いられる原料合金は、熱処理工程により主相となる結晶を形成する。該結晶の焼結粒径の D_{50} は、原料合金の粉末粒径の D_{50} の $110 \sim 300\%$ であり、より詳細には $110 \sim 180\%$ である。該焼結粒径が上記の好ましい範囲内である結晶を形成させる方法としては、所望の焼結粒径に対応させて、適切な粉末粒径を備える原料合金を成型、着磁、熱処理する方法が挙げられる。粉

末粒径は、ボールミル、ジェットミル等を用いて公知の方法により調節できる。

[0092] 本発明は、主相の焼結密度が高いほど残留磁束密度が大きくなる。そのため焼結密度は、 6.0g/cm^3 以上が好ましく、さらに 7.5g/cm^3 以上で大きいほど好ましい。ただし焼結密度は、原料合金の粉末粒径や、熱処理工程における処理温度、焼結温度および時効温度により決定される。そのため本発明においては、準備しうる原料合金や熱処理工程の条件から、当該焼結密度は、 $6.0\sim 8.0\text{g/cm}^3$ であり、より好ましくは $7.0\sim 7.9\text{g/cm}^3$ であり、さらに好ましくは $7.2\sim 7.7\text{g/cm}^3$ である。焼結密度が 7.0g/cm^3 より小さい場合、磁石として不適である。

[0093] 本発明がネオジムと鉄とホウ素とを含有し、さらにコバルトと、ベリリウムと、リチウムと、アルミニウムと、ケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素を含有し、テルビウムを含有し、加えてプラセオジムとジスプロシウムとのいずれか一種以上の元素を含有する場合、温度条件 20°C で、mc9とmc10とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える。

[0094] mc9とは、残留磁束密度Brが 12.50kG 以上であるとの磁気特性である。mc9としては、残留磁束密度Brが 13.20kG 以上であることがより好ましい。mc10とは、保磁力 H_{c_j} が 21.20kOe 以上であるとの磁気特性である。mc10としては、保磁力 H_{c_j} が 29.50kOe 以上であることがより好ましい。

[0095] 上記の元素を含む本発明は、温度条件 100°C で、mc11とmc12とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える。mc11とは、残留磁束密度Brが 11.60kG 以上であるとの磁気特性である。mc11としては、残留磁束密度Brが 12.30kG 以上であることがより好ましい。mc12とは、保磁力 H_{c_j} が 11.80kOe 以上であるとの磁気特性である。mc12としては、保磁力 H_{c_j} が 18.00kOe 以上であることがより好ましい。

[0096] 上記の元素を含む本発明は、温度条件 160°C で、mc13とmc14とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える。mc13とは、残留磁束密

度Brが10.60kG以上であるとの磁気特性である。mc13としては、残留磁束密度Brが11.20kG以上であることがより好ましい。mc14とは、保磁力 H_{cj} が6.20kOe以上であるとの磁気特性である。mc14としては、保磁力 H_{cj} が10.00kOe以上であることがより好ましい。

[0097] 上記の元素を含む本発明は、温度条件200℃で、mc15とmc16とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える。mc15とは、残留磁束密度Brが9.60kG以上であるとの磁気特性である。mc15としては、残留磁束密度Brが10.30kG以上であることがより好ましい。mc16とは、保磁力 H_{cj} が3.80kOe以上であるとの磁気特性である。mc16としては、保磁力 H_{cj} が6.00kOe以上であることがより好ましい。

[0098] 上記の元素を含む本発明は、残留磁束密度Brと保磁力 H_{cj} とがいずれも良好である。この本発明の磁気特性は、室温よりも高い温度条件においても低下しない。

[0099] プラセオジム、テルビウム、ジスプロシウム等からなる群から選択されるいずれか一種以上の元素を含有する本発明の希土類永久磁石は、鉄を主成分として他のいずれの含有成分よりも多く含有し、鉄の含有量は、他の含有成分に対し残部と表現される場合もある。

[0100] 他の含有成分については、希土類永久磁石の総重量に対し、ネオジムの含有量が好ましくは15~40重量%であり、より好ましくは、20~35重量%である。プラセオジムの含有量は、5~20重量%であり、より好ましくは5~15重量%である。ホウ素の含有量が好ましくは0.80~0.99重量%であり、より好ましくは0.82~0.98重量%である。コバルトと、ベリリウムと、リチウムと、アルミニウムと、ケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素の含有量の合計は、0.8~1.0重量%である。テルビウムと、ジスプロシウムとのいずれか一種以上の元素の含有量が2.0~10.0重量%であり、より好ましくは2.5~4.5重量%である。これにより本発明は、良好な残留磁束密度Brが得られる。

[0101] 本発明は、上記の所定の主相に加え、アルミニウムと、銅と、ニオブと、

ジルコニウムと、チタンと、ガリウムとからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素を含有する粒界相を備えることが好ましい。なお粒界相を形成する元素は、適宜主相にも分散しうる。その分散量は微量であるため、上記の主相の各含有成分の好ましい含有量には反映させていない。

[0102] 図6は、本発明の微細組織の例を示す模式図である。図6において300は主相であり、400は粒界相である。図6に例示される微細組織を備える希土類永久磁石に磁場をかけると、粒界相成分のスピン電子が主成分のスピン電子をピン止めすることで、主相成分のスピンの反転が促進される。すなわち粒界相が主相の磁気交換結合を切断する。その結果、保磁力 H_c を向上させることができる。

[0103] 本発明の粒界相成分の好ましい含有量は、重量%でアルミニウムが0.1~0.4%と、銅が0.01~0.1%とである。より好ましくは、アルミニウムが0.2~0.3%と、銅が0.02~0.09%とである。ジルコニウムを添加する場合、その好ましい含有量は、重量%で希土類永久磁石の総重量に対し、0.004~0.04%、より好ましくは、0.01~0.04%である。

[0104] 主相と粒界相とを備える本発明における各成分の含有量は、鉄を主成分として他のいずれの含有成分よりも多く含有し、鉄の含有量は、他の含有成分に対し残部と表現される場合もある。他の含有成分については、本発明の総重量に対し、重量%でネオジムが20~35%、ホウ素が0.80~0.99%、コバルトと、ベリリウムと、リチウムと、アルミニウムと、ケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素の合計量が0.8~1.0%、テルビウムが2.0~10.0%と、上記に加えてアルミニウムが0.1~0.4%、銅が0.01~0.1%が好ましい。

[0105] 鉄以外の上記に例示した含有成分のより好ましい含有量の例としては、少なくとも、重量%でネオジムが22~33%、ホウ素が0.82~0.98%、コバルトと、ベリリウムと、リチウムと、アルミニウムと、ケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素の合計量が0.8~1.0%、テルビウムが2.6~5.4%と、上記に加えてアルミニウムが0.2~0.3%、銅が0.02~0.09%であ

る。

[0106] 他の好ましい含有量の例としては、ネオジウムが15~40重量%、プラセオジウムが5~20重量%、テルビウムが2.0~10.0重量%、ホウ素が0.80~0.99重量%、コバルトと、ベリリウムと、リチウムと、アルミニウムと、ケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素の合計量が0.8~1.0重量%と、上記に加えてアルミニウムが0.1~0.4重量%、銅が0.01~0.1重量%が好ましい。

[0107] 本発明は、耐熱性に優れ、高温条件下でも高い残留磁束密度 Br と高い保磁力 H_{cj} と大きな最大エネルギー積 BH_{max} とを兼ね備える。主相の焼結粒径の D_{50} が3~11 μm である本発明の磁気特性を温度条件ごとに整理すると、以下のようになる。なお主相の結晶粒径を微細化することで、以下の磁気特性をさらに向上させることができる。

[0108] 温度条件20°Cにおける磁気特性について、残留磁束密度 Br は、11.40kG以上に分布し、好ましくは12.50kG以上に分布し、より好ましくは12.90kG以上に分布する。保磁力 H_{cj} は、21.20kOe以上に分布し、好ましくは27.90kOe以上に分布する。最大エネルギー積 BH_{max} は、31.00MG0e以上に分布し、より好ましくは、40.10MG0e以上に分布する。

[0109] 本発明の温度条件100°Cにおける磁気特性について、残留磁束密度 Br は、少なくとも約10.00~12.00kGに分布する。加えて、好ましくは10.60kG以上に分布し、より好ましくは11.80kG以上に分布する。保磁力 H_{cj} は、11.80kOe以上に分布し、17.00~19.00kOeに分布する。好ましくは、17.40kOe以上に分布する。最大エネルギー積 BH_{max} は、少なくとも33.00~35.00MG0eに分布する。加えて、好ましくは27.10MG0e以上に分布し、より好ましくは36.80MG0e以上に分布する。

[0110] 本発明の温度条件160°Cにおける磁気特性について、残留磁束密度 Br は、少なくとも約9.000~11.00kGに分布する。加えて、好ましくは9.80kG以上に分布し、より好ましくは10.80kG以上に分布する。保磁力 H_{cj} は、6.200kOe以上に分布し、11.00~12.00kOeに分布する。好ましくは、10.50kOe以上に分布する

。最大エネルギー積 BH_{max} は、少なくとも約27.00~29.00MG0eに分布する。加えて、好ましくは22.75MG0e以上に分布し、より好ましくは27.80MG0e以上に分布する。

[0111] 本発明の温度条件200°Cにおける磁気特性について、残留磁束密度 B_r は、9.00kG以上に分布し、好ましくは9.90~11.00kGに分布し、より好ましくは9.60kG以上に分布し、より好ましくは、10.10kG以上に分布する。保磁力 H_{c_j} は、3.80k0e以上に分布し、約6.50~7.00k0eに分布する。好ましくは6.60k0e以上に分布し、より好ましくは15.90k0e以上に分布する。最大エネルギー積 BH_{max} は少なくとも約22.90~24.00MG0eに分布する。加えて、好ましくは、19.00MG0e以上に分布し、より好ましくは23.70MG0e以上に分布する。

[0112] 加えて本発明は機械的強度が高い。本発明の希土類永久磁石の引張強度は、80MPa以上であり、好ましくは100MPa以上であり、より好ましくは150MPa以上である。すなわち本発明は、切削加工性に優れ、本発明を用いた製品の量産性を高めることができる。また製品寿命を向上できる。本発明の引張強度はJIS Z2201（引張試験片加工方法）、JIS Z2241（引張試験測定方法）に準ずる方法で測定できる。

[0113] [希土類永久磁石の製造方法]

本発明の希土類永久磁石の製造方法は、本発明の作用効果を得られる限り、特に制限されない。好ましい本発明の製造方法としては、微粒子化工程、着磁工程、熱処理工程とを含む製造方法が挙げられる。上記の各工程により得られた生成物を冷却工程で室温になるまで冷却させて、本発明の希土類永久磁石を製造できる。

[0114] [微粒子化工程]

微粒子化工程では、Co等の所定の材料（M、L）と、FeとNdとBとを上記に説明する化学量論比で溶解させ、原料合金を得る。プラセオジウムや、テルビウム、アルミニウムおよび銅、ニオブ、ジルコニウム、チタン、ガリウム等を含む場合は、これらを含む出発原料を、上記の原料合金製造時に原材料として添加する。

[0115] 原料合金に配合される化学量論比は、最終生成物である本発明の主相となる化合物における組成とほぼ変わらない。したがって、所望の化合物の組成に応じて原材料を配合させればよい。得られた原料合金はボールミル、ジェットミル等を用いて粗粉碎する。また、このとき粗粉碎した原料合金微粒子をボールミル、ジェットミル等を用いて微細化させることも好ましい。

[0116] 粗粉碎した原料合金粒子を有機溶媒に分散させ、還元剤を添加する。還元処理により原料合金粒子は微粒子化され、粉末粒径 $1.8\sim 22.7\mu\text{m}$ になる。微細化させた原料合金粒子を還元処理する場合は、粉末粒径はさらに小さくなり、 $2.7\sim 13.6\mu\text{m}$ になり、より詳細には $2.7\sim 10.0\mu\text{m}$ になる。

[0117] [着磁工程]

着磁工程においては、得られた原料合金微粒子を配向磁場下で圧縮成型する。さらに熱処理工程で、得られた成形体を真空下で加熱後、焼結物を室温まで急冷する。続いて不活性ガス雰囲気中で熱処理工程を行い室温まで冷却する。

[0118] [熱処理工程]

熱処理工程においては、所定の温度管理と時間管理とにより主相や粒界相が形成される。熱処理条件は、含有成分の融点に基づいて決定される。すなわち処理温度を主相形成温度まで昇温させて保持することで全ての含有成分を溶解させる。その後、主相形成温度から粒界相形成温度まで温度を低下させる過程で主相成分が固相となり、粒界相成分が固相表面に析出し始める。粒界相形成温度で保持することにより粒界相を形成できる。

[0119] 主相形成のための熱処理条件の例としては、 $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ で3~5時間保持した後、さらに $880\sim 920^\circ\text{C}$ で4~5時間保持することが好ましい。より好ましくは、 $1010\sim 1190^\circ\text{C}$ で3~5時間保持した後、さらに $890\sim 910^\circ\text{C}$ で3~5時間保持する。

[0120] 粒界相形成のための熱処理条件の例としては、 $480\sim 520^\circ\text{C}$ で3~5時間保持することが好ましく、 $490\sim 510^\circ\text{C}$ で3~5時間保持することが好ましい。

[0121] 少なくとも上記の各工程を経ることにより、本発明を製造することができ

る。本発明は、原料合金として上記の所定の含有量でNdとPr、Tb等とFeとBとCo等とを溶解させた合金を原材料として用いるだけで、従来公知の希土類永久磁石の製造方法を適用して製造できる。また所定の主相と粒界相とを備える希土類永久磁石を製造する場合には、上記に説明した熱処理工程を適用することで、簡便に本発明の希土類永久磁石を製造できる。

[0122] 本発明の希土類永久磁石の製造方法においては、原料化合物の粉末粒径を、好ましくは、 $1.8\sim 22.7\mu\text{m}$ にする。より好ましくは $2.7\sim 13.6\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $2.7\sim 10.0\mu\text{m}$ にして主相形成温度で保持させることで、テルビウムの含有量を抑制しても磁気特性に優れた希土類永久磁石を製造できる。熱処理工程により、原料化合物の焼結粒径は、粉末粒径の $110\sim 300\%$ になり、好ましくは、 $110\sim 180\%$ になる。

[0123] 上記の好ましい範囲内の粉末粒径の原料合金微粒子を焼結させると、焼結粒径は $2\sim 25\mu\text{m}$ になり、好ましくは $3\sim 15\mu\text{m}$ になり、より好ましくは $3\sim 11\mu\text{m}$ になり、特に好ましくは $3\sim 6\mu\text{m}$ になる。特に結晶を微細化させて $3\sim 11\mu\text{m}$ にした場合、上記の焼結粒径を備える結晶を主相とする本発明の希土類永久磁石は、テルビウムの含有量を $20\sim 30\%$ 低減させ、かつ同等の磁気特性を備える。原料合金粒子を上記の粉末粒径にするためには、ジェットミルを用いて粉砕したり、ボールミルで粉砕することにより得られる。

[0124] 上記の好ましい焼結粒径を備える結晶を主相とする合金化合物は、その焼結密度が、 $6\sim 8\text{g}/\text{cm}^3$ になり、より好ましくは $7.2\sim 7.9\text{g}/\text{cm}^3$ になる。焼結密度の測定方法を下記に記載する。焼結密度の測定で用いた重量は、サンプルを電子天秤で測定した。また体積は、アルキメデス法、あるいはサンプルの寸法を定規で測定して求めた。

実施例

[0125] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明する。ただし本発明は下記の実施例に限定されない。

[0126] [実施例1-5]

コバルト (Co) とNdとFeとBとをアーク溶解させ、原料合金を得た。得られ

た合金5kgをボールミルで粗粉碎し、平均粒径 $16\mu\text{m}$ の合金粒子を得た。その後合金粒子を溶媒に分散させた。分散溶液に、添加剤を導入して攪拌して還元反応を行い、合金粒子を微粒子化した。得られた合金微粉末の平均粒径は $16\sim 25\mu\text{m}$ であった。コバルト (Co) 以外にも、ベリリウム (Be)、リチウム (Li)、アルミニウム (Al)、ケイ素 (Si) のいずれか一種の金属についても同様にすることができる。

[0127] 上記の各合金微粉末を原料化合物1-5とし、中性子回折法で得られた原子位置 (O. Isnard et. al J.Appl. Phys. 78 (1995) 1892-1898) を参照して磁気モーメントを計算した。原料化合物1-5の磁気モーメントを表2に示す。また計算による解析の結果、原料化合物1-5の結晶構造は、いずれも正方晶で、 $P4_3/mnm$ であり、X線回折シミュレーションによると、格子定数 $a = 8.81\text{Å}$ 、 $c = 12.21\text{Å}$ であった。

[0128]

[表2]

格子定数を規格化したときの 原子位置 Fractional atomic positions		磁気モーメント (ボーアマグネトン、 μ_B)							
		1	2	3	4	5	6		
Site	x	y	z	原料化合物 M=Co	原料化合物 M=Be	原料化合物 M=Li	原料化合物 M=Al	原料化合物 M=Si	原料化合物 Nd ₂ Fe ₁₄ B
Nd(1)	0.1415	0.1415	0	3.82	3.82	3.82	3.80	3.8	2.62
Nd(2)	-0.2687	0.2687	0	3.8	3.82	3.82	3.78	3.78	2.58
Fe(1)	0	0.5	0	2.76	2.74	2.72	2.60	2.62	2.74
Fe(2)	0.7235	0.0671	0.3731	2.46	2.46	2.54	2.32	2.26	2.56
Fe(3)	0.4621	0.1413	0.3237	2.6	2.46	2.60	2.6	2.60	2.64
Fe(4)	0.1826	0.1826	0.2535	2.78	2.78	2.76	2.8	2.80	2.86
Fe(5)	0.4021	0.4021	0.2951	2.6	2.58	2.58	2.6	2.60	2.66
Fe(6)	0	0	0.3856	2.22	2.46	2.44	1.92	1.82	2.38
M	0.3757	0.3757	0	-0.18	-0.06	0.04	0.04	0	-0.16

[0129] コバルト (Co) を用いた原料化合物 (原料化合物1) 500gを、成型キャビティに充填し、成型圧力2 t/cm²、19kOeの磁場をかけて圧縮成型と着磁を行った

。得られた成形体を 2×10^1 TorrのArガス雰囲気中、処理温度 1090°C で1時間加熱した。熱処理終了後、室温まで冷却しキャビティから取り出し、実施例1の希土類永久磁石を得た。ベリリウム (Be) , リチウム (Li) , アルミニウム (Al) , ケイ素 (Si) のいずれか一種の金属を用いた実施例2-5の希土類永久磁石に関しても同様に得ることができる。

[0130] [実施例6ないし実施例14]

図7に示す含有量で各元素を含有する原料合金を粉砕し合金粒子を得た。その後合金粒子を溶媒に分散させた。分散溶液に、添加剤を導入して攪拌して還元反応を行い、合金粒子を微粒子化した。実施例6と実施例9と合金微粒子の平均粒径は、 $16 \sim 25 \mu\text{m}$ であった。実施例7と、実施例8と、実施例10ないし実施例12との合金微粒子の平均粒径（粉末粒径）は、 $3 \sim 11 \mu\text{m}$ であった。平均粒径は、島津製作所製レーザ回折式粒子径分布測定装置SALD-2300相当品で測定した。

[0131] 得られた合金微粒子500gを成型キャビティに充填し、それぞれ成型圧力 2 t/cm^2 、 19kOe の磁場をかけて圧縮成型と着磁を行った。得られた各成形体を 2×10^1 TorrのAr雰囲気中、図8ないし図10（実施例6）と、図28と図29（実施例7）と、図32と図33（実施例8）と、図36と図37（実施例9）と、図40と図41（実施例10）と、図44ないし図47（実施例11ないし実施例14）とに示す条件で熱処理した。熱処理終了後、室温になるまで冷却した。その後キャビティから取り出し、実施例6ないし実施例14の希土類永久磁石を得た。実施例6ないし実施例14は、いずれも1つ以上のサンプルを作成した。

[0132] 下記の説明で実施例番号は、図7に示される実施例番号の組成を備える希土類永久磁石であることを意味する。図7に示される組成は、各希土類永久磁石の原料の仕込み量の比率である。実施例の枝番は、当該実施例のサンプル番号を意味する。例えば実施例6-1と、実施例6-2と、実施例6-3とは、いずれも実施例6の組成を備える希土類永久磁石のサンプルである。

[0133] 実施例7は、図7に示される仕込み量に加えて、希土類永久磁石における含有量も測定した。測定機器は、島津製作所ICP発光分析装置（ICP Emission S

pectroscopy) ICPS-8100相当品を用いた。表3は測定結果を示す。

[0134] [表3]

元素	Nd	B	Al	Cu	Co	Fe
原料合金に占める含有量 (wt%)	29.788	0.972	0.251	0.065	0.905	Bal.

[0135] 実施例6ないし実施例14の残留磁束密度 B_r と保磁力 H_{c_j} と最大エネルギー積 $BH_{m_{ax}}$ とを測定した。また室温(25°C)で引張強度を測定した。実施例6ないし実施例14の測定結果を、図8ないし図10(実施例6)と、図28と図29(実施例7)と、図32と図33(実施例8)と、図36と図37(実施例9)と、図40と図41(実施例10)と、図44ないし図47(実施例11ないし実施例14)とに示す。

[0136] 実施例6ないし実施例10は、主相の結晶構造を解析した。磁気特性の測定方法と、引張強度の測定方法と、結晶構造の解析方法とは、下記のとおりである。

[0137] [残留磁束密度 B_r 、保磁力 H_{c_j} 、最大エネルギー積 $BH_{m_{ax}}$ の測定方法]

測定装置：東英工業株式会社 試料温度可変装置付TPM-2-08Sパルス励磁型磁気特性測定装置相当品

[0138] [引張強度試験]

JIS Z2201(引張試験片加工方法)、JIS Z2241(引張試験測定方法)に準ずる方法により行った。

[0139] [3DAPによる結晶構造解析]

実施例の希土類永久磁石の主相の結晶構造を観察するため、サンプル用に3DAP解析に用いる針状物を下記の方法により加工した。すなわち、まず実施例のサンプルは、集束イオンビーム加工観察装置(Forcused Ion Beam、FIB)にセットされた後、磁化容易方向を含む面を観察するための溝が加工された。溝を加工することで現れたサンプルの磁化容易方向を含む面に、電子線を照射した。照射により試料から放射される反射電子線をSEMで観察することで、主相(粒内)を特定した。特定された主相を、3DAPにより解析するため、針状に加工した。図11は、実施例6-10の針状物のSEM像である。

[0140] 3DAPによる結晶構造解析の条件は、下記のとおりである。

装置名 : LEAP3000XSi (AMETEK社製)

測定条件 : レーザパルスモード (レーザ波長=532nm)

レーザパワー=0.5nJ、試料温度=50K

[0141] 図12は、実施例6-10の針状物の3D原子像である。図13(A)は、3DAPで観察した針状物の3Dスライス像である。図13(B)は、図13(A)の領域の一部の拡大図であり、図13(C)は、図13(B)の領域の一部の拡大図である。表4は、図13(B)で検出された各元素の検出数を示す。図13(C)では、Nd[100]の格子面が検出された。面間距離は0.59~0.62nmであった。図13(B)と図13(C)とは、本発明の主相の結晶構造がNd-Fe-B層とFe層とを周期的に有する構造であることを示す。実施例6-10の結晶構造例では、Nd-Fe-B層とFe層とは交互に存在する。

[0142] [表4]

元素	検出数 (%)
Fe	83.16
Nd	10.41
B	3.22
Tb	1.67
Co	0.99
Al	0.31
N	0.12
Nb	0.04
Pr	0.03
C	0.02
Cr	0.01

[0143] さらに実施例6-10の3DAP解析は、Nd-Fe-B層にCo、Tb、Alが存在することを示した。図14(A)は、実施例6-10の3DAP解析においてNdとBとだけを表示させた図である。図14(B)は、同解析においてNdとFeとだけを表示させた図である。図14(C)は、x方向から見て、NdとCoのみを表示させた図である。図15は、

図14(a)または図14(b)を-x方向から見て、NdとCoとだけを表示させた図である。図16は、上記の3DAP解析に基づき作成した、本発明の希土類永久磁石の主相の結晶構造の置換原子を標記していないモデル図である。また図17 (A)は、実施例6-10の3DAP解析において、NdとAlとだけを表示させた図である。図17 (B)は、実施例6-10の3DAP解析において、NdとTbとだけを表示させた図である。

[0144] 加えて実施例6-10の3DAP解析は、主相の結晶格子のC軸に平行な層にCoが存在することを示した。図18 (B)は、実施例6-10の3DAP解析において、ネオジウム (Nd) だけを表示させた図である。図18 (C)は、ホウ素 (B) だけを表示させた図である。図18 (D)は、コバルト (Co) だけを表示させた図である。図18 (A)は、図18 (B) ないし図18 (D) を重ね合わせた図である。図18 (E)に図示するNd-Layer 1と、Nd-Layer 2と、Nd-Layer 3とは、実施例6-10の主相の結晶格子のC軸に垂直な層を解析するために任意に選択された解析領域である。

[0145] 図19と図20とは、Nd-Layer 1の3DAP解析結果である。図21と図22とは、Nd-Layer 2の3DAP解析結果である。図23と図24とは、Nd-Layer 3の3DAP解析結果である。図19ないし図24は、Nd-Fe-B層にCoが存在することを示す。

[0146] 実施例6-10の3DAP解析は、主相の結晶格子のC軸に平行な層にCoが存在することを示した。図25右図の柱状の領域は、実施例6-10の主相の結晶格子のC軸に平行な層を解析するために任意に選択された解析領域である。図25左図は、上記の図25右図に示した解析領域でNdと、Bと、CoとがC軸に平行な方向に並んで検出されたことを示す。

[0147] [リートベルト法による結晶構造解析]

実施例6-11の結晶構造を、リートベルト法により解析した。分析条件と解析条件とは下記のとおりである。

[0148] [分析条件]

分析装置：理学電機株式会社製X線回折装置RAD-RRU300

ターゲット：Co

単色化：モノクロメータ使用 ($K\alpha$)
ターゲット出力：40kV-200mA
(連続測定) $\theta/2\theta$ 走査
スリット：発散 1° 、散乱 1° 、受光0.3mm
モノクロメータ受光スリット：0.6mm
走査速度： 0.5° /min
サンプリング幅： 0.02°
測定角度 (2θ)： 10° - 110°

[0149] [解析条件]

リートベルト法により解析した。解析ソフトはRIETAN-FPを用い、F. Izumi and K. Momma, "Three-dimensional visualization in powder diffraction" Solid State Phenom., 130, 15-20 (2007)を参照した。座標はD.Givord, H.-S.Li and J.M.Moreau, "Magnetic properties and crystal structure of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ " Solid State Communications, 50, 497-499 (1984)を採用した。

[0150] リートベルト法による結晶構造の解析結果を下記の図に示した。具体的には、実施例6-11の解析結果は図26と図27に示した。図27から、ホウ素4fサイトはコバルト原子7.38%で置換されていることがわかる。実施例7-6の解析結果は、図30と図31とに示した。図31から、ホウ素4fサイトは7.40%のコバルト原子と置換されていることがわかる。実施例8-6の解析結果は、図34と図35とに示した。図35から、ホウ素4fサイトは9.87%のコバルト原子で置換されていることがわかる。実施例9-6の解析結果は、図38と図39とに示した。図39から、ホウ素4fサイトは3.64%のコバルト原子と置換されていることがわかる。実施例10-6の解析結果は、図42と図43とに示した。図43から、ホウ素4fサイトは8.31%のコバルト原子で置換されていることがわかる。

[0151] 実施例11の引張強度を、実施例11-1ないし実施例11-5で測定した。また実施例12の引張強度を実施例12-1ないし実施例12-5で測定した。測定方法は、実施例6と同じである。測定結果を表5 に記載した。

[0152]

[表5]

	引張強度 (MPa)
実施例 11-1	135.29
実施例 11-2	129.73
実施例 11-3	123.50
実施例 11-4	102.61
実施例 11-5	113.73
実施例 12-1	93.98
実施例 12-2	102.74
実施例 12-3	91.29
実施例 12-4	81.34
実施例 12-5	93.17

[0153] [実施例13、実施例14]

図7の実施例13と実施例14とに示す含有量で、各元素を含有する原料合金を粉砕した。粉砕はジェットミルで行い、粒径が異なる合金粒子を準備した。その後、合金粒子を溶媒に分散させた。分散溶液に、添加剤を導入して攪拌して還元反応を行った。図45と図46とに得られた合金微粉末の粒径を示す。なお図47に示す実施例13と実施例14との混合微粉末の混合比は、重量比1:1である。粉末粒径と焼結粒径とは、島津製作所製レーザ回折式粒子径分布測定装置SALD-2300相当品で測定した。

[0154] 実施例13の合金微粉末500g、または実施例13と実施例14とを混合した合金微粉末500gを成型キャビティに充填し、それぞれ成型圧力2 t/cm²、19kOeの磁場をかけて圧縮成型と着磁を行った。得られた各成形体を2×10¹TorrのAr雰囲気中、図45ないし図47に示す条件で熱処理した。熱処理終了後、室温になるまで冷却した。その後キャビティから取り出し、実施例13の希土類永久磁石と、実施例13と実施例14との混合合金の希土類永久磁石とを得た。

[0155] 実施例6と同じ方法で、残留磁束密度Brと、保磁力H_{cj}と、最大エネルギー積

BH_{max} とを測定した。測定結果を図45ないし図47に記載した。

[0156] [比較例1、比較例2]

表7の比較例1と比較例2とに示す組成で各元素を含有する原料合金をそれぞれ粉碎し、平均粒径 $16\mu\text{m}$ の合金粒子を得た。その後合金粒子を溶媒に分散させた。分散溶液に、添加剤を導入して攪拌して還元反応を行い、合金粒子を微粒子化した。得られた合金微粉末の平均粒径は $3\sim 25\mu\text{m}$ であった。平均粒径は、島津製作所製レーザ回折式粒子径分布測定装置SALD-2300相当品で測定した。

[0157] 得られた合金微粉末500gを、成型キャビティに充填し、それぞれ成型圧力 2t/cm^2 、 30kOe の磁場をかけて圧縮成型と着磁を行った。得られた各成形体を $2\times 10^1\text{Torr}$ のArガス雰囲気中、熱処理した。熱処理工程は図48に示す熱処理条件で行った。いずれの場合も熱処理工程終了後、成形体を室温になるまで冷却した。冷却後の比較例1と比較例2との成形体の収縮状態を図48に示す。図48に示すように、冷却後の比較例1と比較例2との成形体は、いずれも十分に収縮しなかった。そのような成形体は、その後の加工工程で燃焼しやすい。そのため、比較例1と比較例2との組成の合金微粉末は、本発明の磁石にならないと推察する。

[0158] 本発明の希土類永久磁石は、磁気モーメントが高く、良好な磁気特性を備える。希土類永久磁石は、電動機、海上風力発電機、産業用モータ等の小型化、軽量化、低コスト化に寄与する。また、高温条件下でも優れた磁気特性を発揮するため、自動車用途、産業用モータに好適である。

符号の説明

- [0159] 100 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_{(1-x)}\text{M}_x$ の結晶構造
 101 Fe層
 102 Nd-B-M層
 103 格子間隙
 200 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{(14-y)}\text{L}_y\text{B}_{(1-x)}\text{M}_x$ の結晶構造
 201 Fe-L層

- 202 Nd-B-M層
- 203 格子間隙
- 300 主相
- 400 粒界相
- 500 主相の単位格子
- 501 Fe層
- 502 Nd-Fe-B層

請求の範囲

[請求項1] 下記式 (1) で表される化合物を主相とする希土類永久磁石。

[化1]

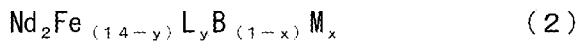


(式 (1) において、Mはコバルト、ベリリウム、リチウム、アルミニウム、ケイ素のいずれかから選択される元素であり、xは、 $0.01 \leq x \leq 0.25$ を満たす。)

[請求項2] 前記式 (1) において、xが $0.03 \leq x \leq 0.25$ を満たす化合物を前記主相とする請求項1に記載される希土類永久磁石。

[請求項3] 下記式 (2) で表される化合物を主相とする希土類永久磁石。

[化2]



(式 (2) において、MおよびLはコバルト、ベリリウム、リチウム、アルミニウム、ケイ素のいずれかから選択される元素であり、yは $0 < y < 2$ であり、xは、 $0.01 \leq x \leq 0.25$ であり、 $0.01 < (x+y) < 2.25$ である。)

[請求項4] 前記式 (2) においてyは $0.1 < y < 1.2$ であり、xは $0.02 \leq x \leq 0.25$ であり、 $0.12 < (x+y) < 1.45$ である化合物を前記主相とする請求項3に記載される希土類永久磁石。

[請求項5] 主相がNd-Fe-B層とFe層とを周期的に有し、前記Nd-Fe-B層が含有するホウ素の一部が、コバルトと、ベリリウムと、リチウムと、アルミニウムと、ケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素に置換されてなる希土類永久磁石。

[請求項6] 前記Nd-Fe-B層がテルビウムを含有する、請求項5に記載される希土類永久磁石。

[請求項7] 前記Nd-Fe-B層がプラセオジウムとジスプロシウムとのいずれか一種以上の元素を含有する、請求項5に記載される希土類永久磁石。

- [請求項8] ネオジウムと鉄とホウ素とを含有し、コバルトと、ベリリウムと、リチウムと、アルミニウムと、ケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素を含有する主相を備える希土類永久磁石。
- [請求項9] 前記希土類永久磁石の総重量に対するネオジウムの含有量が20～35重量%であり、ホウ素の含有量が0.80～0.99重量%であり、コバルトと、ベリリウムと、リチウムと、アルミニウムと、ケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素の含有量の合計が0.8～1.0重量%である請求項1と請求項3と請求項5と請求項8とのいずれか一項に記載される希土類永久磁石。
- [請求項10] テルビウムを含有する前記主相を備える請求項1と請求項3と請求項5と請求項8とのいずれか一項に記載される希土類永久磁石。
- [請求項11] 前記希土類永久磁石の総重量に対するネオジウムの含有量が20～35重量%であり、ホウ素の含有量が0.80～0.99重量%であり、コバルトと、ベリリウムと、リチウムと、アルミニウムと、ケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素の含有量の合計が0.8～1.0重量%であり、テルビウムの含有量が2.0～10.0重量%である請求項1と請求項3と請求項5と請求項8とのいずれか一項に記載される希土類永久磁石。
- [請求項12] プラセオジウムとジスプロシウムとのいずれか一種以上の元素を含有する前記主相を備える請求項1と請求項3と請求項5と請求項8と請求項10とのいずれか一項に記載される希土類永久磁石。
- [請求項13] 前記希土類永久磁石の総重量に対するネオジウムの含有量が15～40重量%であり、プラセオジウムの含有量が5～20重量%であり、ホウ素の含有量が0.80～0.99重量%であり、コバルトと、ベリリウムと、リチウムと、アルミニウムと、ケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素の含有量の合計が0.8～1.0重量%であり、テルビウムの含有量が2.0～10.0重量%である請求項1と請求項3と請求項5と請求項8とのいずれか一項に記載される希土類永久磁石。

- [請求項14] 前記主相と、アルミニウムと、銅と、ニオブと、ジルコニウムと、チタンと、ガリウムとからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素を含有する粒界相とを備える請求項1と請求項3と請求項5と請求項8とのいずれか一項に記載される希土類永久磁石。
- [請求項15] 少なくとも、重量%でアルミニウムを0.1~0.4%と、銅を0.01~0.1%とを含有する粒界相を備える請求項1と請求項3と請求項5と請求項8とのいずれか一項に記載される希土類永久磁石。
- [請求項16] 主相が、ネオジウムと鉄とホウ素とを含有し、コバルトとベリリウムとリチウムとアルミニウムと、ケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素を含有する結晶を有し、前記結晶の焼結粒径の D_{50} が、2~25 μm である、請求項1と請求項3と請求項5と請求項8とのいずれか一項に記載される希土類永久磁石。
- [請求項17] 焼結密度が、6.0~8.0 g/cm^3 である、請求項1と請求項3と請求項5と請求項8とのいずれか一項に記載される希土類永久磁石。
- [請求項18] 温度条件20°Cで、下記のmc1とmc2とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える請求項10に記載される希土類永久磁石。
mc1：残留磁束密度Brが12.90kG以上である。
mc2：保磁力 H_{c_j} が27.90kOe以上である。
- [請求項19] 温度条件100°Cで、下記のmc3とmc4とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える請求項10に記載される希土類永久磁石。
mc3：残留磁束密度Brが11.80kG以上である。
mc4：保磁力 H_{c_j} が17.40kOe以上である。
- [請求項20] 温度条件160°Cで、下記のmc5とmc6とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える請求項10に記載される希土類永久磁石。
mc5：残留磁束密度Brが10.80kG以上である。

mc6 : 保磁力 H_{c_j} が10.50kOe以上である。

[請求項21] 温度条件200°Cで、下記のmc7とmc8とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える請求項10に記載される希土類永久磁石。

mc7 : 残留磁束密度Brが10.10kG以上である。

mc8 : 保磁力 H_{c_j} が6.60kOe以上である。

[請求項22] 温度条件20°Cで、下記のmc9とmc10とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える請求項12に記載される希土類永久磁石。

mc9 : 残留磁束密度Brが12.50kG以上である。

mc10 : 保磁力 H_{c_j} が21.20kOe以上である。

[請求項23] 温度条件100°Cで、下記のmc11とmc12とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える請求項12に記載される希土類永久磁石。

mc11 : 残留磁束密度Brが11.60kG以上である。

mc12 : 保磁力 H_{c_j} が11.80kOe以上である。

[請求項24] 温度条件160°Cで、下記のmc13とmc14とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える請求項12に記載される希土類永久磁石。

mc13 : 残留磁束密度Brが10.60kG以上である。

mc14 : 保磁力 H_{c_j} が6.20kOe以上である。

[請求項25] 温度条件200°Cで、下記のmc15とmc16とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える請求項12に記載される希土類永久磁石。

mc15 : 残留磁束密度Brが9.60kG以上である。

mc16 : 保磁力 H_{c_j} が3.80kOe以上である。

[請求項26] 温度条件20°Cで、下記のmc17とmc18とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える請求項14に記載される希土類永久

磁石。

mc17:残留磁束密度Brが11.40kG以上である。

mc18:保磁力Hcjが28.00kOe以上である。

[請求項27] 温度条件100°Cで、下記のmc19とmc20とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える請求項14に記載される希土類永久磁石。

mc19:残留磁束密度Brが10.60kG以上である。

mc20:保磁力Hcjが17.70kOe以上である。

[請求項28] 温度条件160°Cで、下記のmc21とmc22とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える請求項14に記載される希土類永久磁石。

mc21:残留磁束密度Brが9.80kG以上である。

mc22:保磁力Hcjが10.60kOe以上である。

[請求項29] 温度条件200°Cで、下記のmc23とmc24とからなる群のうち、いずれか一つ以上を満たす磁気特性を備える請求項14に記載される希土類永久磁石。

mc23:残留磁束密度Brが9.00kG以上である。

mc24:保磁力Hcjが6.70kOe以上である。

[請求項30] 引張強度が80MPa以上である請求項1と請求項3と請求項5と請求項8とのいずれか一項に記載される希土類永久磁石。

[請求項31] 引張強度が100MPa以上である請求項1と請求項3と請求項5と請求項8とのいずれか一項に記載される希土類永久磁石。

[請求項32] 引張強度が150MPa以上である請求項1と請求項3と請求項5と請求項8とのいずれか一項に記載される希土類永久磁石。

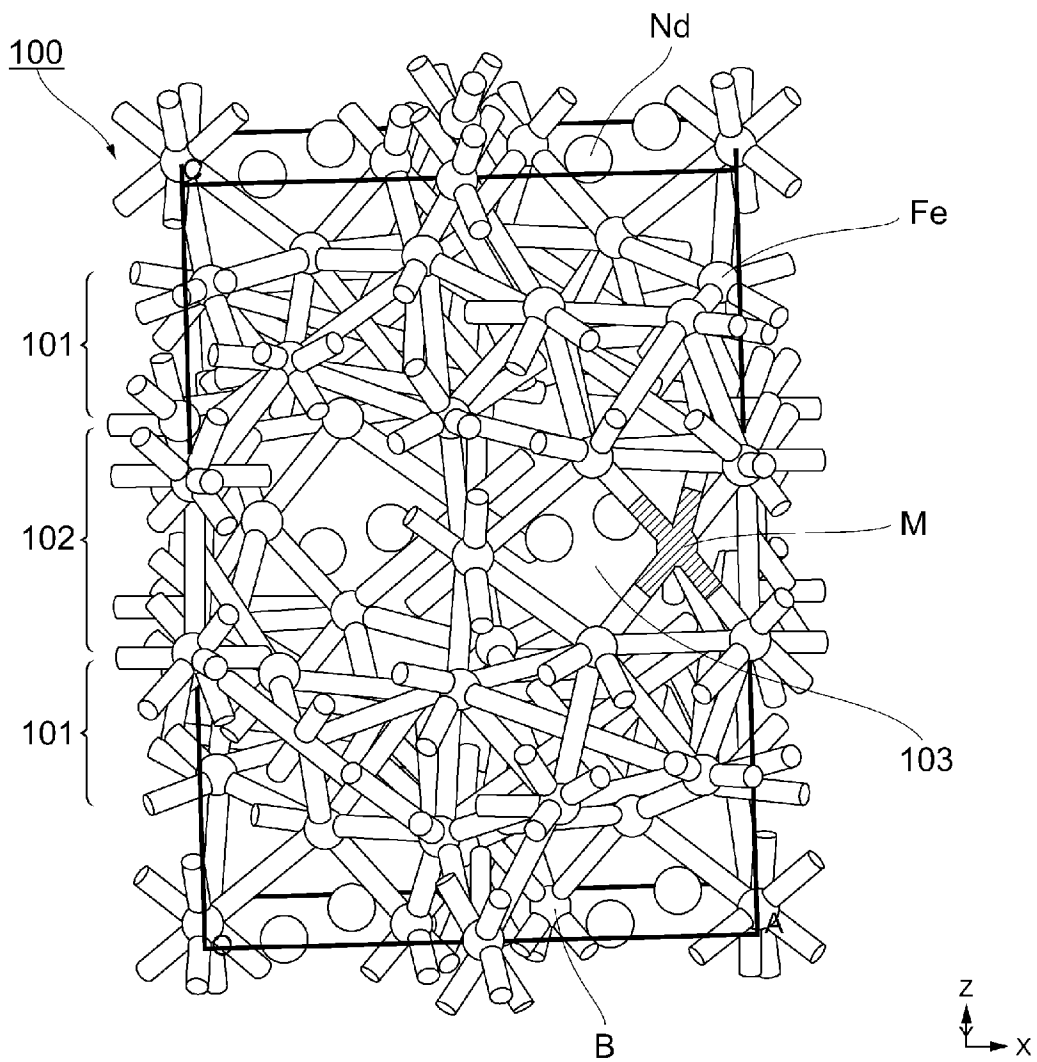
[請求項33] ネオジムと鉄とホウ素とを含有し、コバルトと、ベリリウムと、リチウムと、アルミニウムと、ケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素と、テルビウムとを含有し、アルミニウムと、銅と、ニオブと、ジルコニウムと、チタンと、ガリウムとからなる群か

ら選択されるいずれか一種以上の元素とを含有する原料化合物を、主相形成温度で保持した後、粒界相形成温度まで低下させて、ネオジウムと鉄とホウ素とを含有し、コバルトと、ベリリウムと、リチウムと、アルミニウムと、ケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素と、テルビウムとを含有する主相を形成し、さらに前記粒界相形成温度で保持して、アルミニウムと、銅と、ニオブと、ジルコニウムと、チタンと、ガリウムとからなる群から選択される一種以上の元素を含有する粒界相を形成する熱処理工程を含む、希土類永久磁石の製造方法。

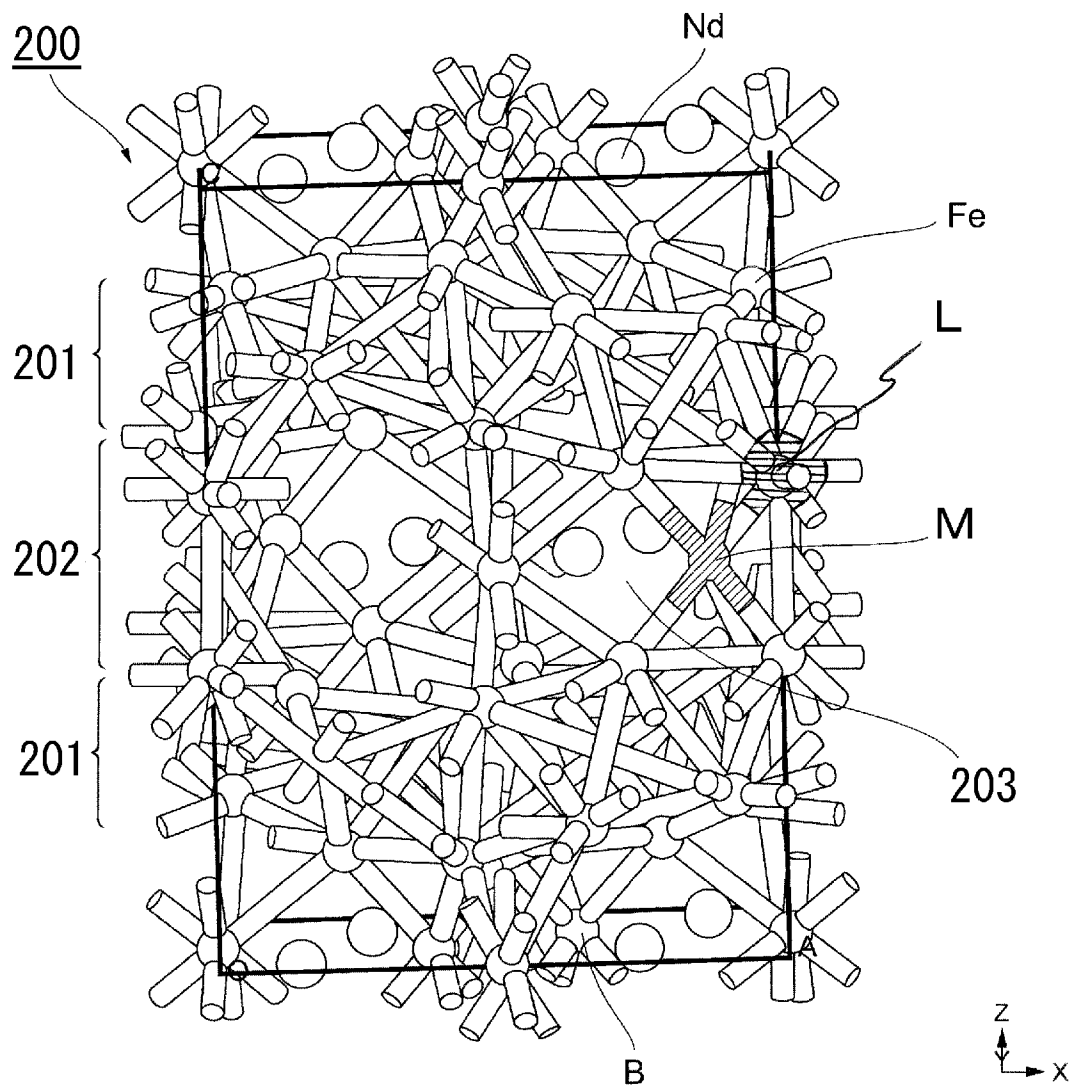
[請求項34] ネオジウムとプラセオジウムと鉄とホウ素とを含有し、コバルトと、ベリリウムと、リチウムと、アルミニウムと、ケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素と、テルビウムと、ジスプロシウムとのいずれか一種以上の元素とを含有し、アルミニウムと、銅と、ニオブと、ジルコニウムと、チタンと、ガリウムとからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素とを含有する原料化合物を、前記主相形成温度で保持した後、前記粒界相形成温度まで低下させて、ネオジウムとプラセオジウムと鉄とホウ素とを含有し、さらにコバルトと、ベリリウムと、リチウムと、アルミニウムと、ケイ素とからなる群から選択されるいずれか一種以上の元素と、テルビウムと、ジスプロシウムとのいずれか一種以上の元素とを含有する前記主相を形成し、前記粒界相形成温度で保持して、アルミニウムと、銅と、ニオブと、ジルコニウムと、チタンと、ガリウムとからなる群から選択される一種以上の元素を含有する前記粒界相を形成する前記熱処理工程を含む、請求項33に記載される希土類永久磁石の製造方法。

[請求項35] 1000～1200℃で3～5時間保持した後、880～920℃で4～5時間保持し、その後480～520℃で3～5時間保持する前記熱処理工程を含む請求項33または請求項34に記載される希土類永久磁石の製造方法。

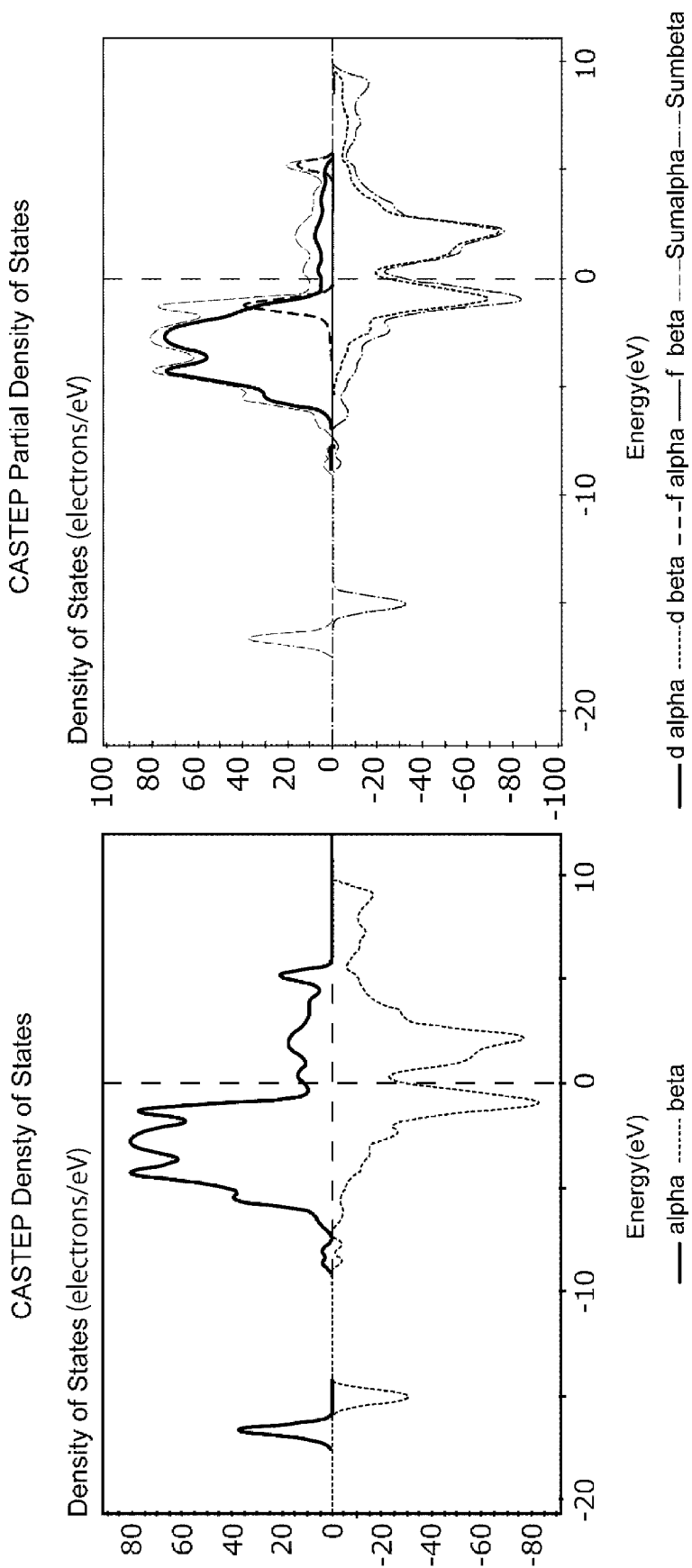
[図1]



[図2]



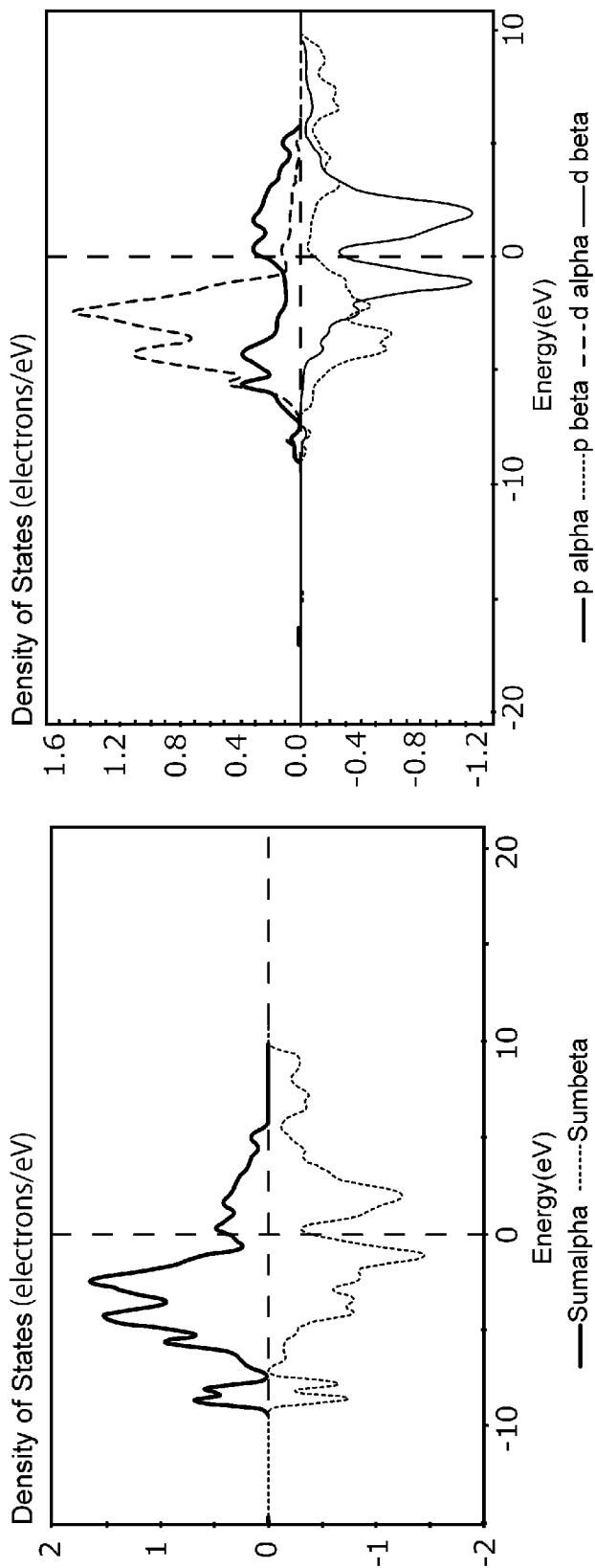
[図3]



Nd₂Fe₁₄B結晶全体の電子状態密度(DOS)

Nd₂Fe₁₄B結晶にある鉄とネオジウム原子
全体のd軌道と軌道の部分電子状態密度
(PDOS)

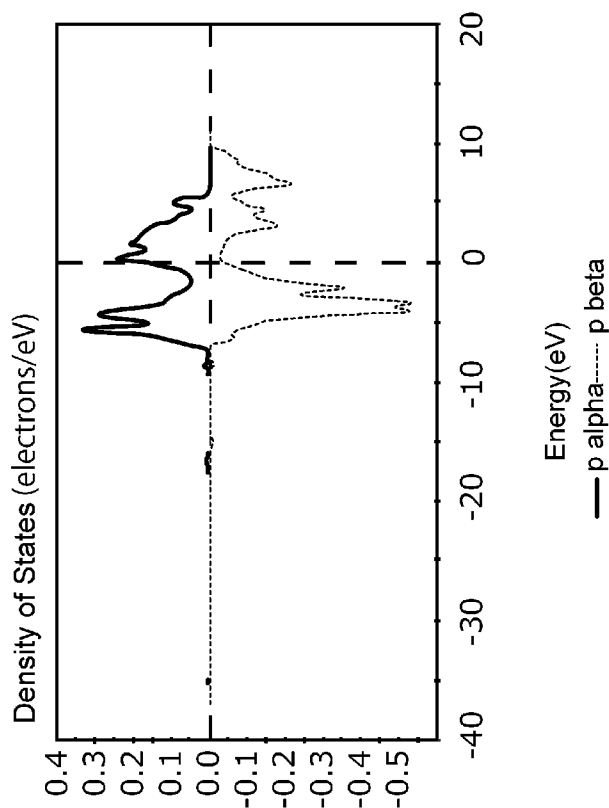
[図4]



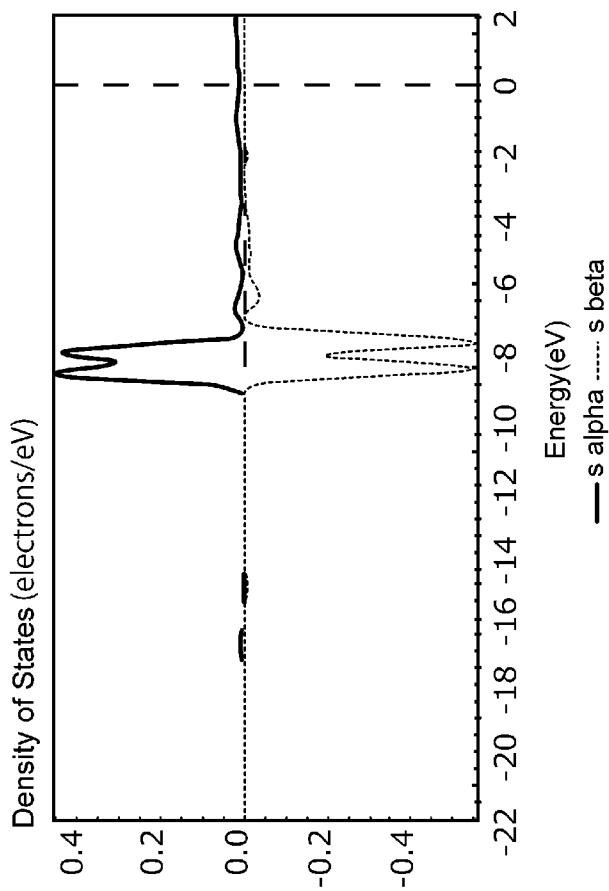
B-Fe最近接原子の部分電子状態密度 (PDOS): s, p, d軌道の和

B-Fe最近接原子の部分電子状態密度 (PDOS): p軌道、d軌道

[図5]

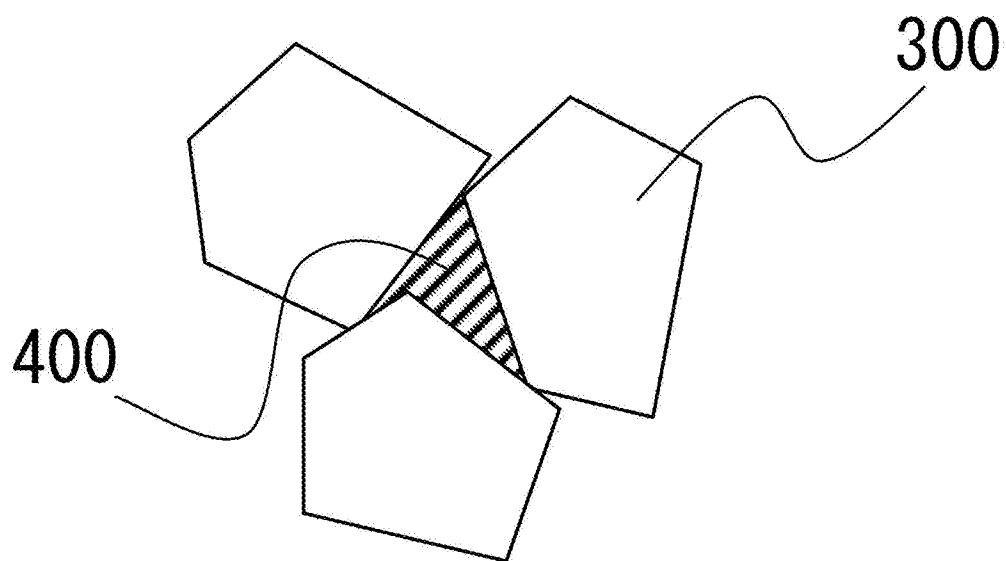


Nd₂Fe₁₄B中のホウ素原子のp軌道
における局所電子状態密度



Nd₂Fe₁₄B中のホウ素原子のs軌道に
おける局所電子状態密度

[図6]



[7]

(wt%)

	Nd	Pr	Tb	B	Al	Cu	Co	Nb	Zr	Ti	Ga	Fe
実施例 6	26.20	—	4.800	0.970	0.300	0.080	0.900	0.300	—	—	—	66.45
実施例 7	30.49	—	—	0.970	0.200	0.050	0.900	—	—	—	—	Bal.
実施例 8	22.16	5.540	2.800	0.970	0.300	0.080	0.900	0.190	—	—	—	67.06
実施例 9	20.96	5.240	4.800	0.970	0.300	0.080	0.900	0.195	—	—	—	66.55
実施例 10	20.96	5.240	5.300	0.970	0.300	0.080	0.900	0.190	—	—	—	66.06
実施例 11	18.80	4.700	9.000	0.960	0.350	0.100	1.700	—	0.040	0.040	—	67.06
実施例 12	20.96	5.240	4.500	0.960	0.150	0.100	1.700	—	0.040	0.040	0.150	Bal.
実施例 13	26.20	—	4.600	0.970	0.300	0.080	0.900	0.195	—	—	—	Bal.
実施例 14	21.00	5.200	4.600	0.970	0.300	0.080	0.900	0.195	—	—	—	Bal.
比較例 1	26.39	—	—	0.740	—	—	1.350	—	—	—	—	71.52
比較例 2	26.56	—	—	0.900	—	—	0.540	—	—	—	—	72.00

[図8]

	熱処理条件	測定時の温度 (°C)	残留磁束密度 B _r (kG)	保磁力 H _{cj} (kOe)	最大エネルギー積 BH _{max} (MGoe)	引張強度 (MPa)
実施例 6-1	1050°Cで4時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに480°Cで4時間保持	100	11.87	18.30	33.40	141.70
		160	10.97	11.07	28.25	
実施例 6-2	1050°Cで4時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに500°Cで4時間保持	100	11.84	18.29	33.38	140.69
		160	10.86	11.30	27.90	
実施例 6-3	1055°Cで4時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに480°Cで4時間保持	100	11.83	18.45	33.55	115.25
		160	10.91	11.39	28.22	
実施例 6-4	1055°Cで4時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに500°Cで4時間保持	100	11.81	18.66	33.45	156.38
		160	10.85	11.33	27.88	

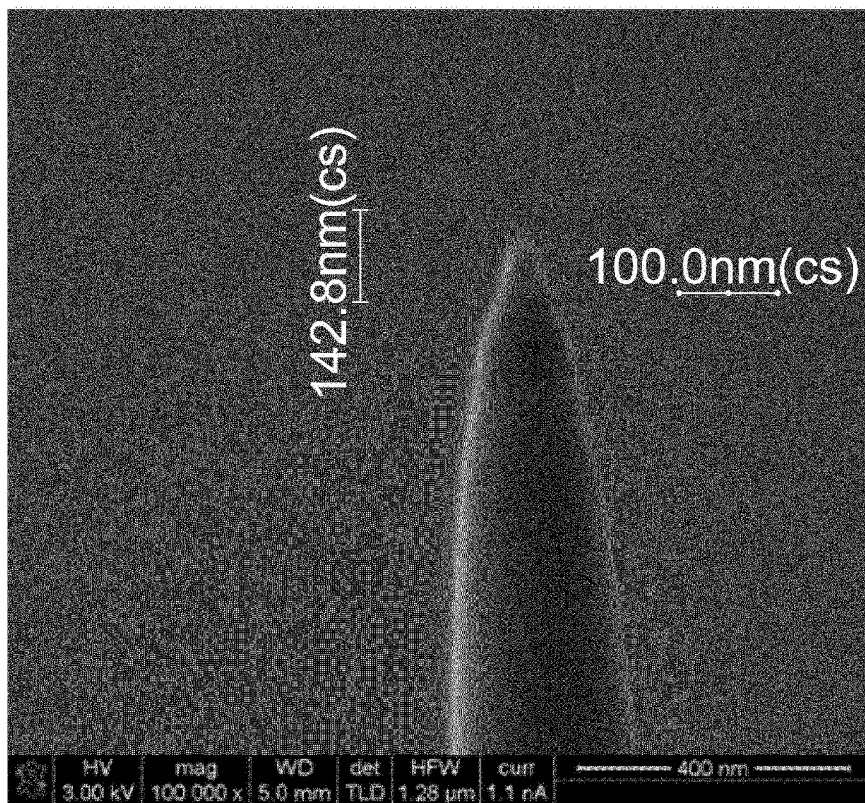
[図9]

	熱処理条件	測定時の温度 (°C)	残留磁束密度 B_r (kG)	保磁力 H_{cj} (kOe)	最大エネルギー積 BH_{max} (MG0e)
実施例 6-5	1055°Cで3時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに500°Cで4時間保持	20	13.06	27.91	40.71
		100	11.83	17.42	33.91
		160	10.94	10.52	28.03
		200	10.12	6.680	23.71
実施例 6-6	1055°Cで3時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに500°Cで4時間保持	20	12.99	28.24	40.19
		100	11.87	17.63	33.48
		160	10.96	10.61	28.35
		200	10.12	6.75	23.81
実施例 6-7	1055°Cで3時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに500°Cで4時間保持	20	13.03	28.26	40.72
		100	11.91	17.64	33.92
		160	10.97	10.60	28.41
		200	10.12	6.61	23.70

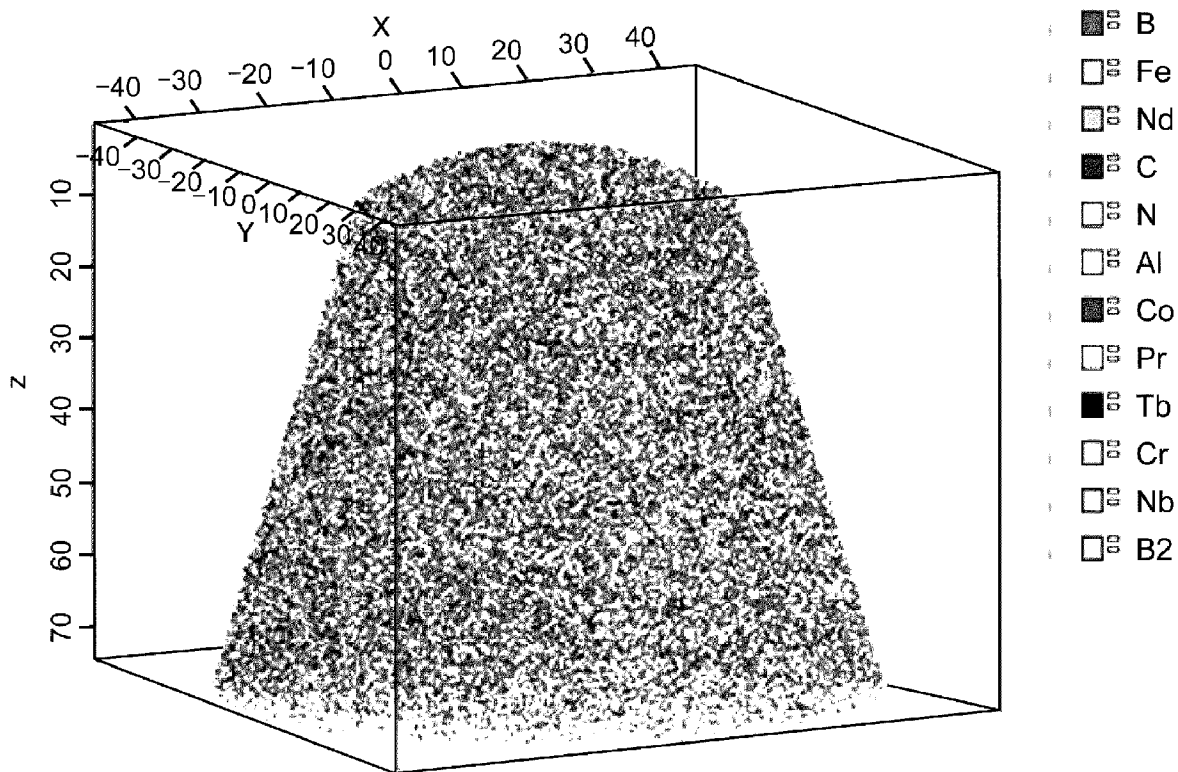
[図10]

	熱処理条件	測定時の温度 (°C)	残留磁束密度 B _r (kG)	保磁力 H _{cj} (kOe)	最大エネルギー積 BH _{max} (MG0e)
実施例 6-8	1055°Cで3時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに500°Cで4時間保持	20	12.99	28.16	40.30
		100	11.87	17.58	33.57
		160	10.92	10.73	28.19
		200	10.16	6.93	24.07
実施例 6-9	1055°Cで3時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに500°Cで4時間保持	20	13.05	28.42	40.66
		100	11.92	17.74	33.87
		160	10.99	10.62	28.49
		200	10.14	6.98	24.11

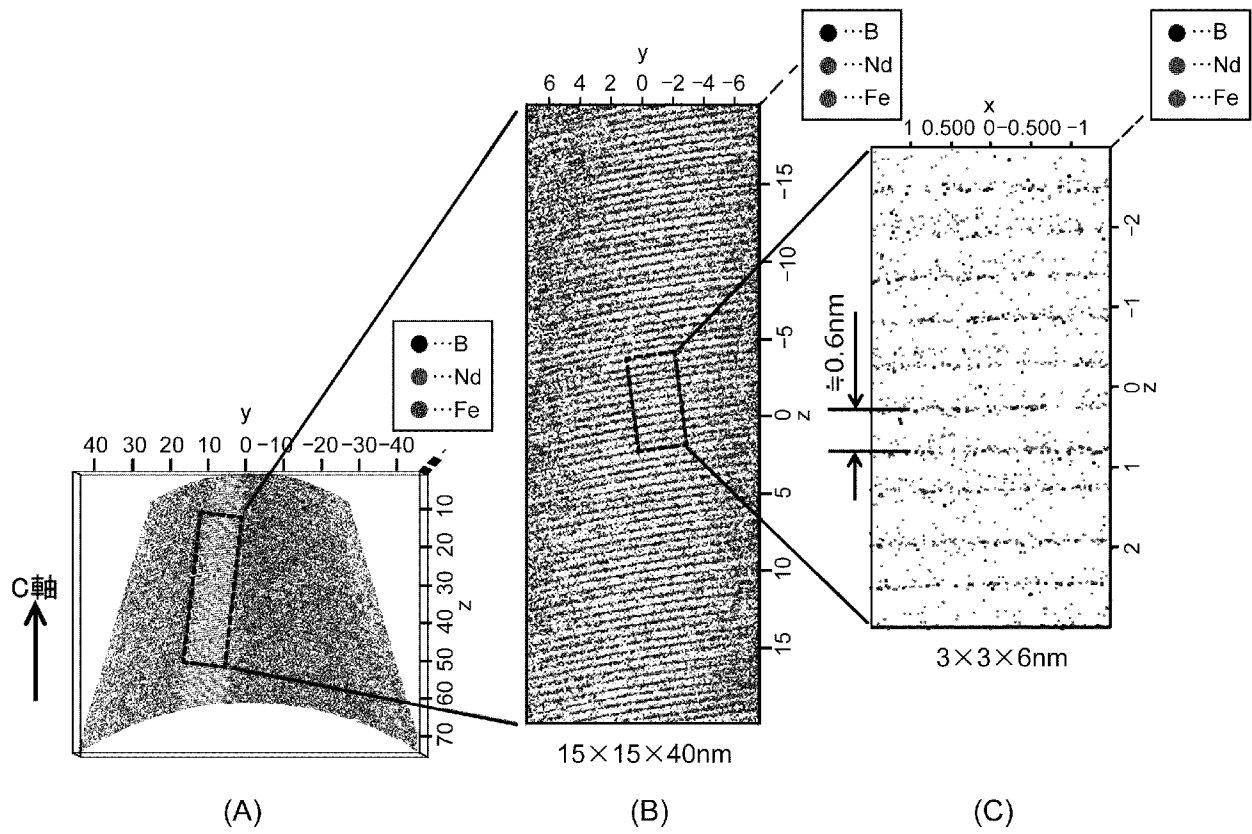
[図11]



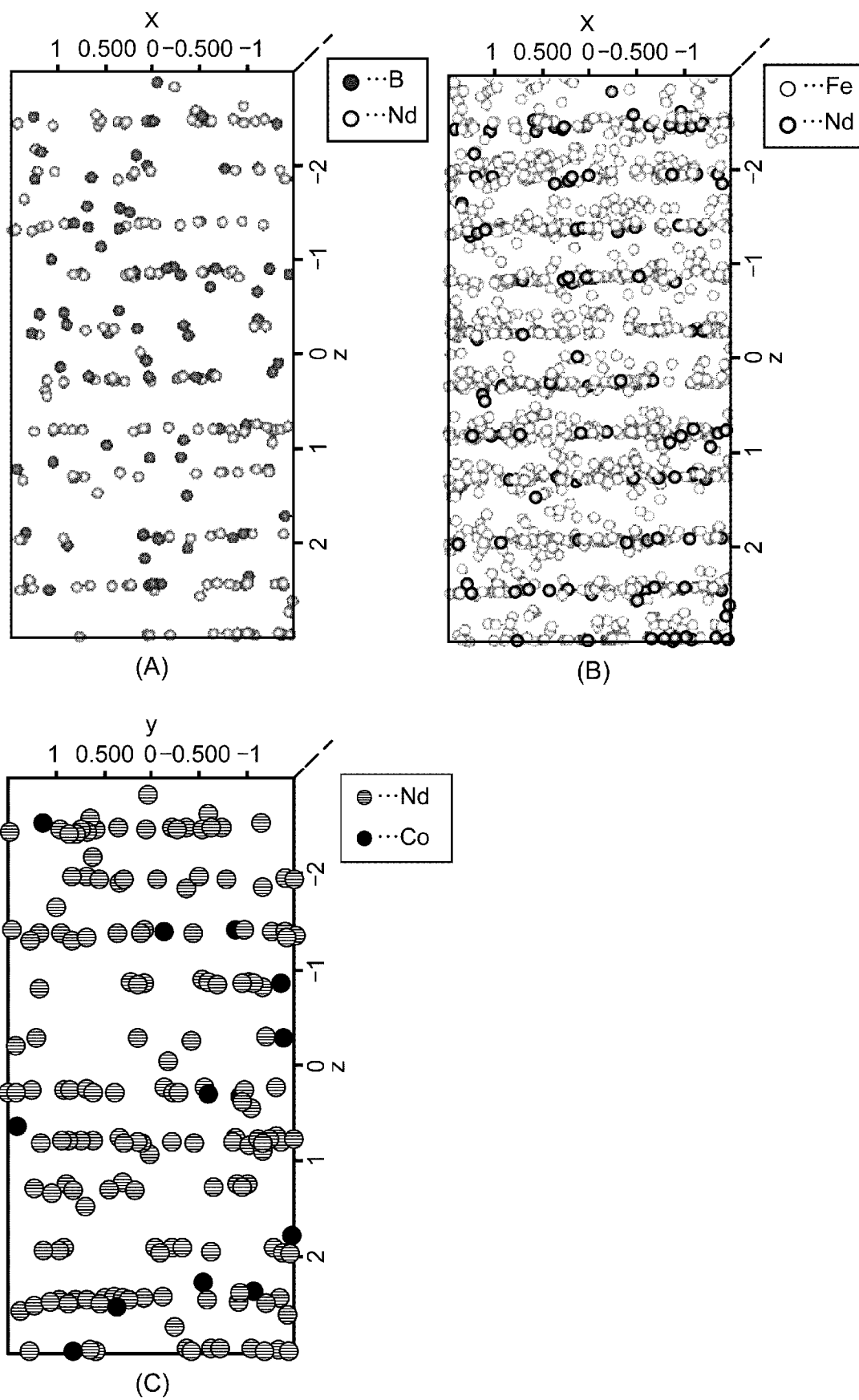
[図12]



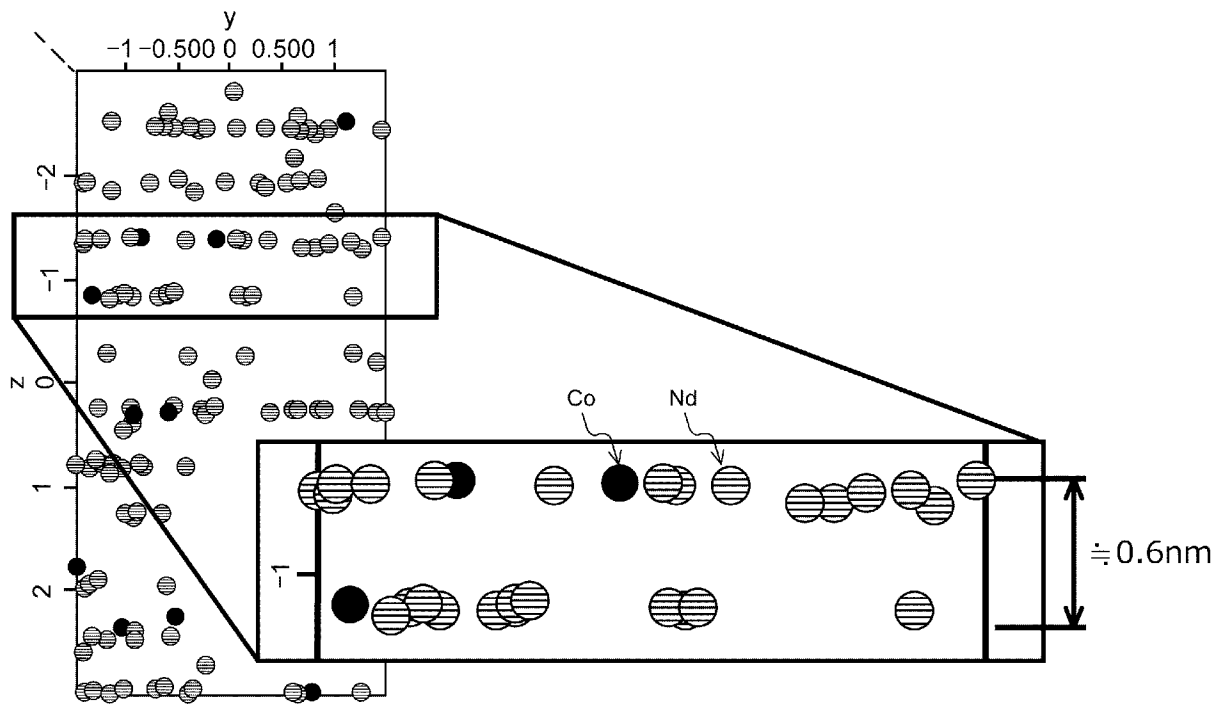
[図13]



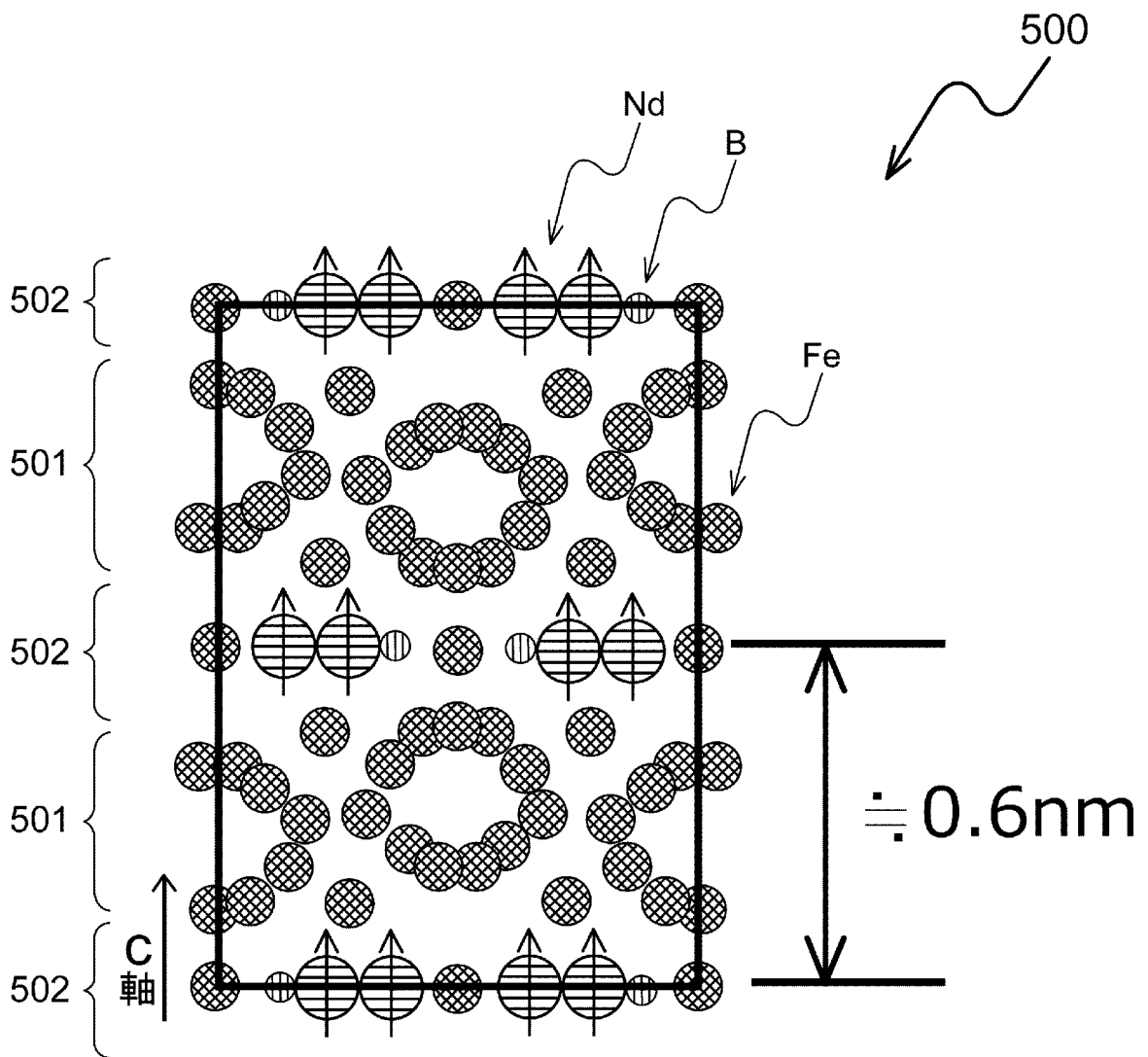
[図14]



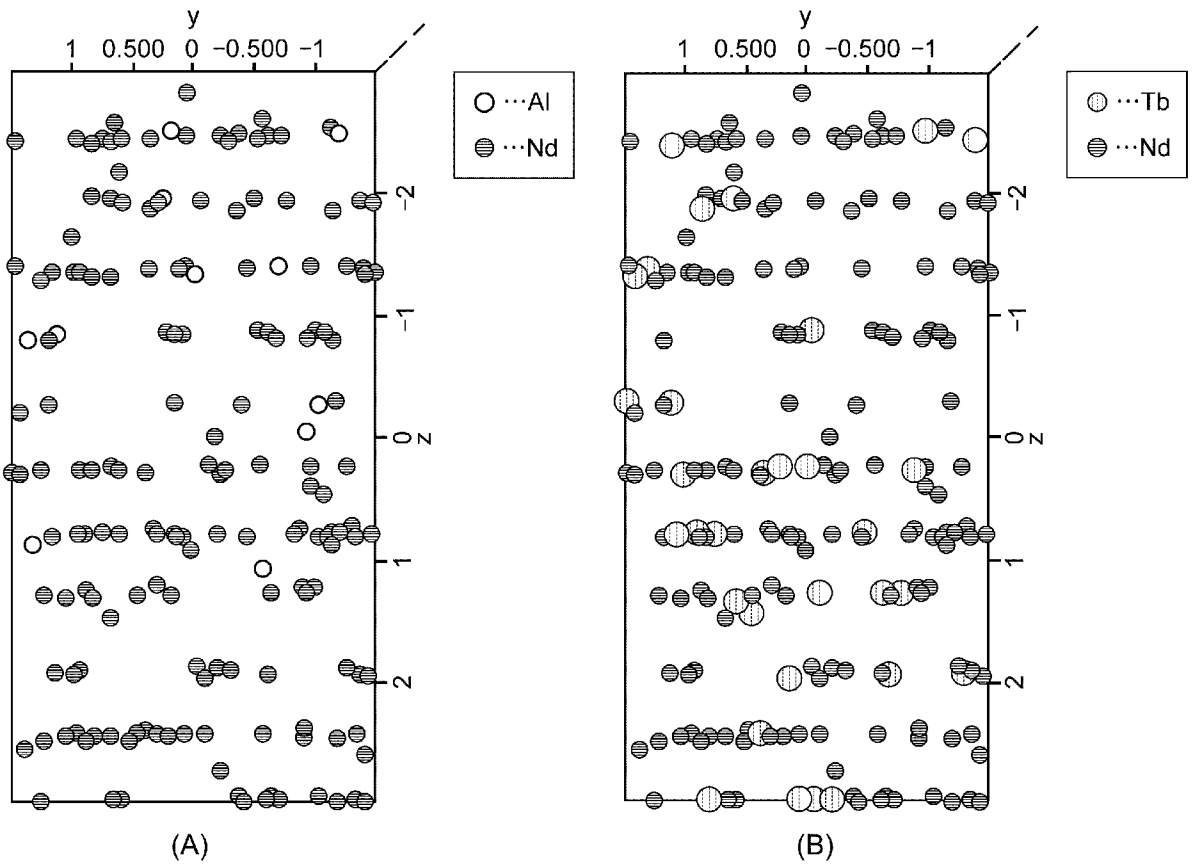
[図15]



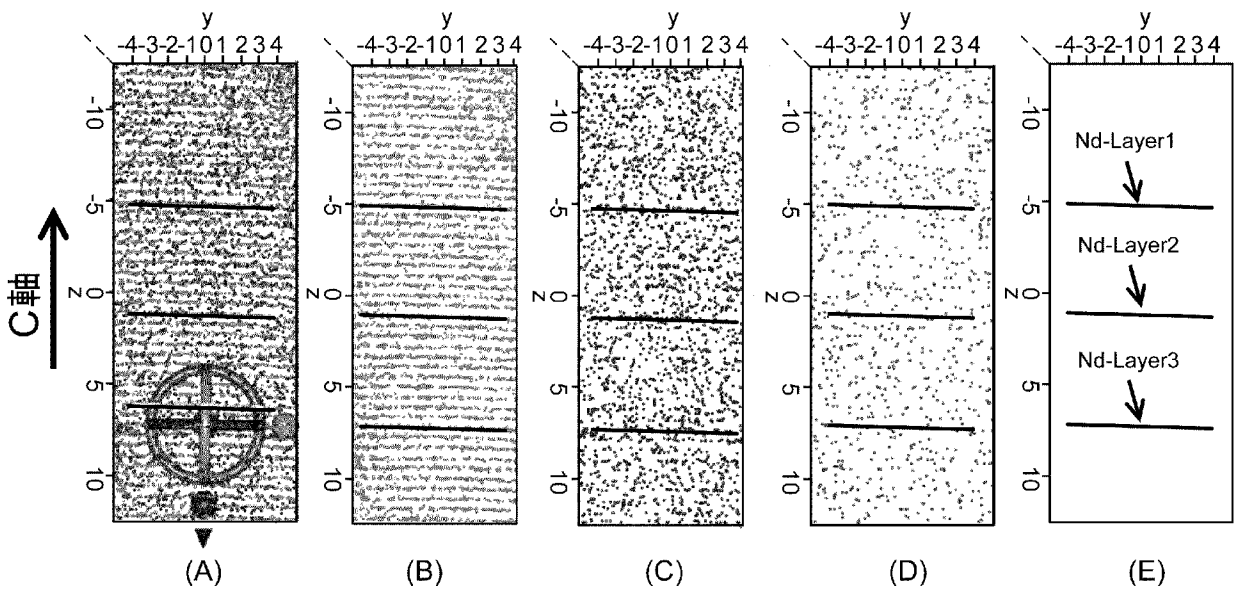
[図16]



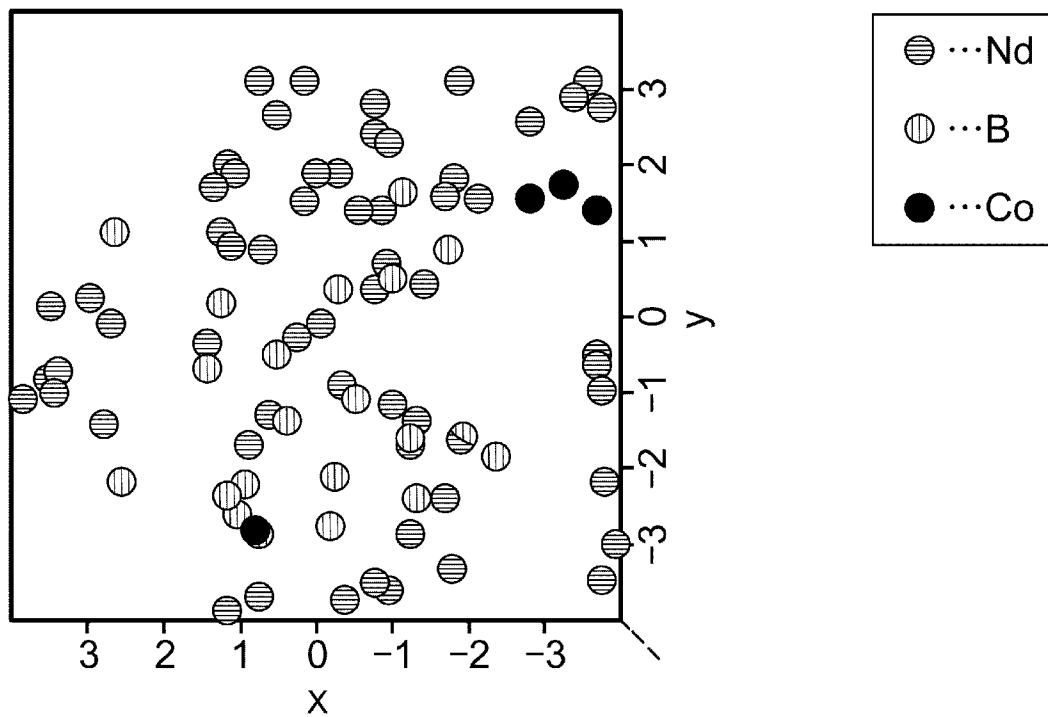
[図17]



[図18]



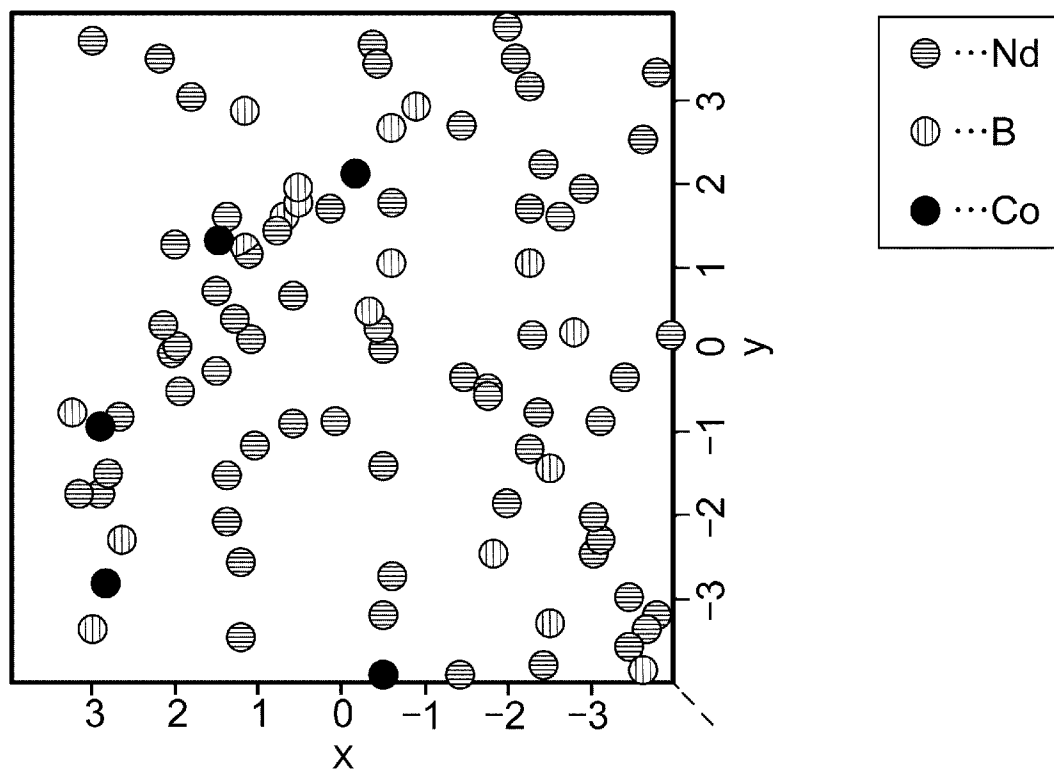
[図19]



[図20]

Ion	Count	atomic%
Nd	61	9.4
B	21	3.3
Co	4	0.6

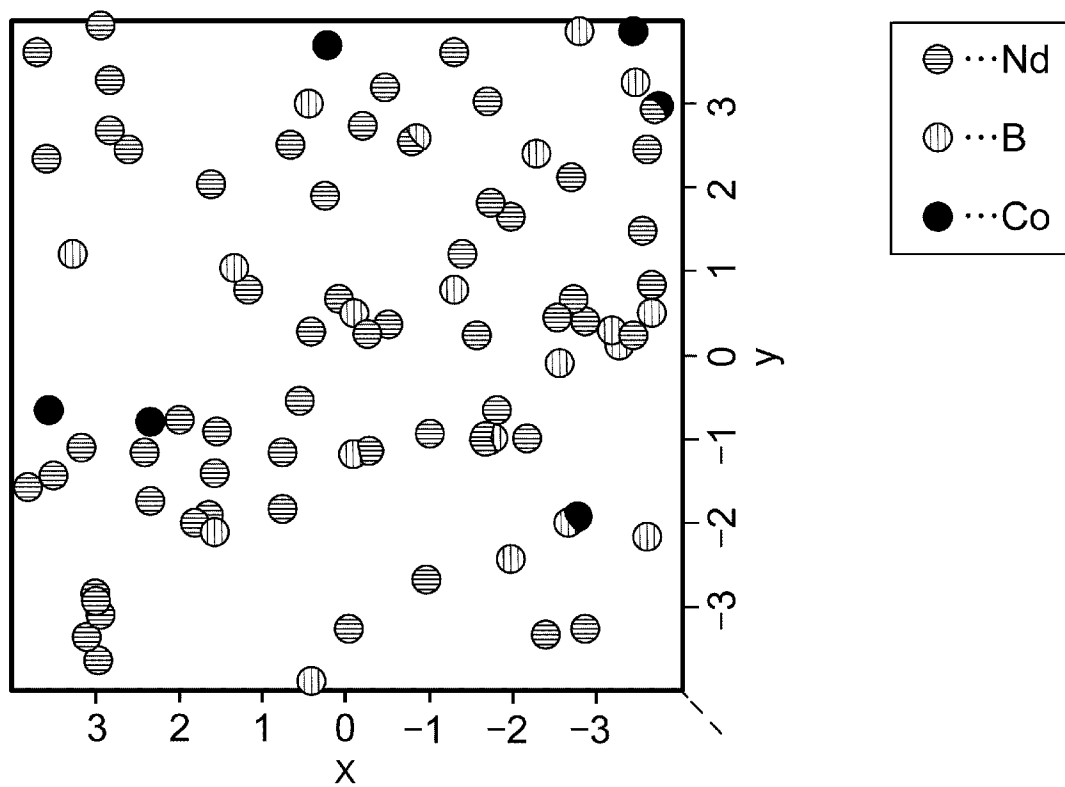
[図21]



[図22]

Ion	Count	atomic%
Nd	65	9.7
B	18	2.6
Co	5	0.7

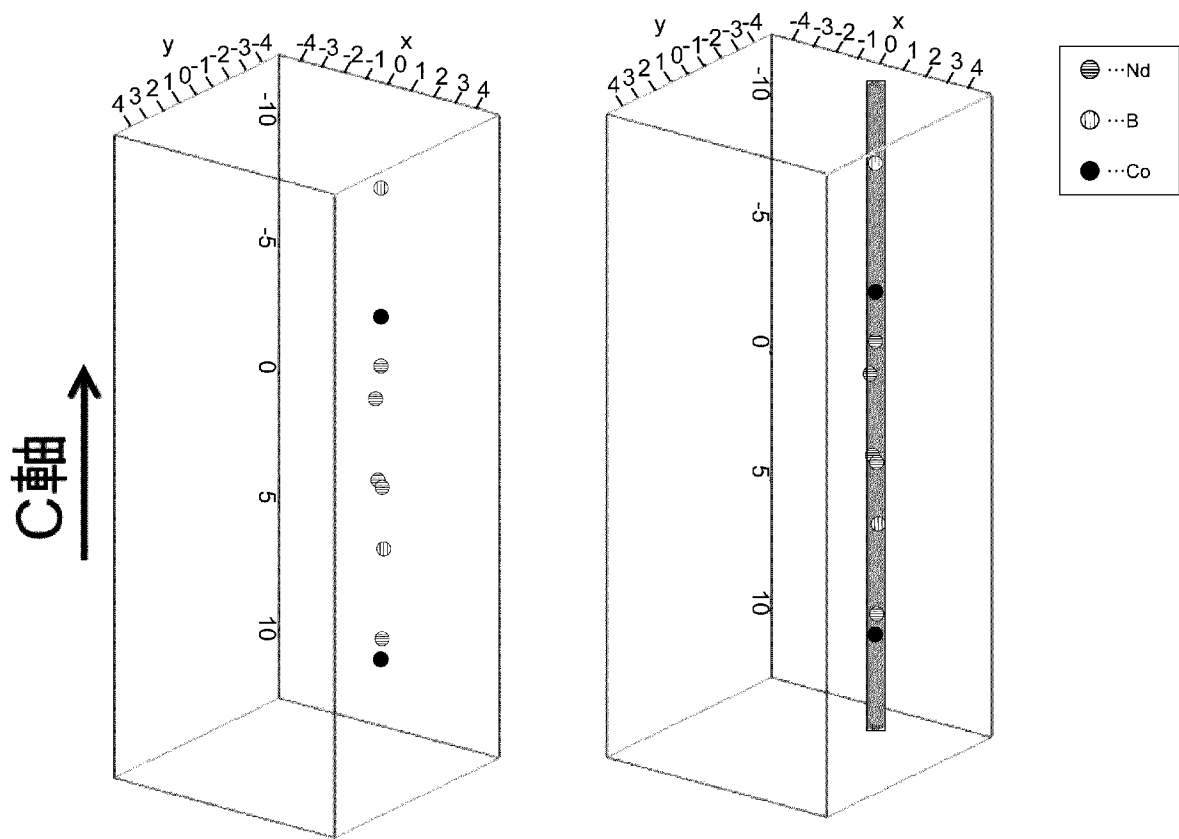
[図23]



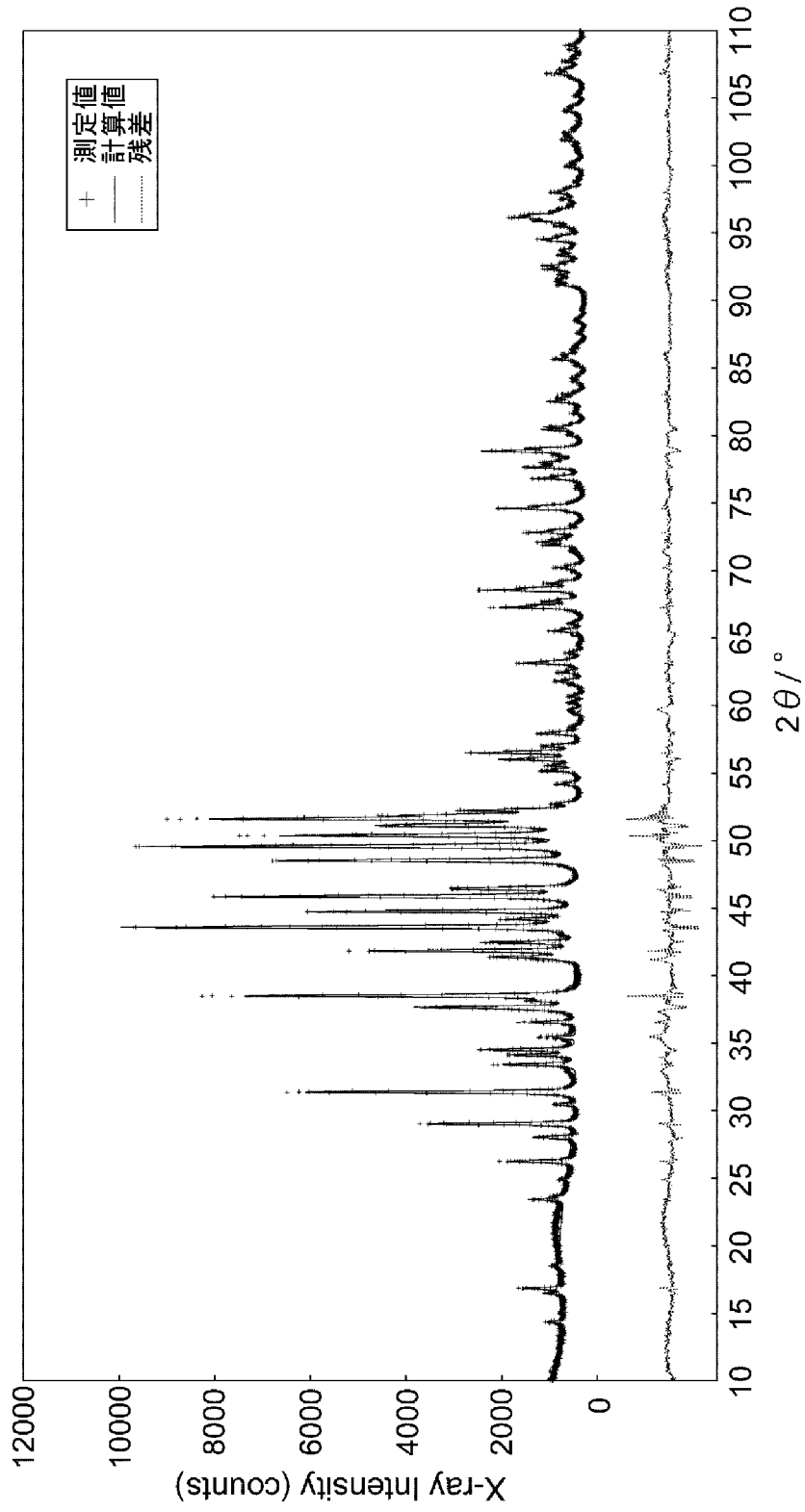
[図24]

Ion	Count	atomic%
Nd	60	9.9
B	20	3.3
Co	6	1.0

[図25]



[図26]



[図27]

サイト名	元素名	占有率	x	y	z
4f	Nd	0.814676	0.356875	0.357864	0.000000
4f	Tb	0.177184	0.356875	0.357864	0.000000
4f	Co	0.008140	0.356875	0.357864	0.000000
4g	Nd	0.813800	0.770062	0.229938	0.000000
4g	Tb	0.191548	0.770062	0.229938	0.000000
4e	Fe	1.000000	0.000000	0.000000	0.113721
4c	Fe	1.000000	0.000000	0.500000	0.000000
8j	Fe	1.000000	0.099293	0.099293	0.294200
8j	Fe	0.856556	0.314724	0.314724	0.251185
8j	Co	0.143444	0.314724	0.314724	0.251185
16k	Fe	1.000000	0.567055	0.225494	0.373063
16k	Fe	0.857902	0.138735	0.535811	0.176273
16k	Co	0.142098	0.138735	0.535811	0.176273
4f	B	0.926232	0.140275	0.140275	0.000000
4f	Co	0.073768	0.140275	0.140275	0.000000

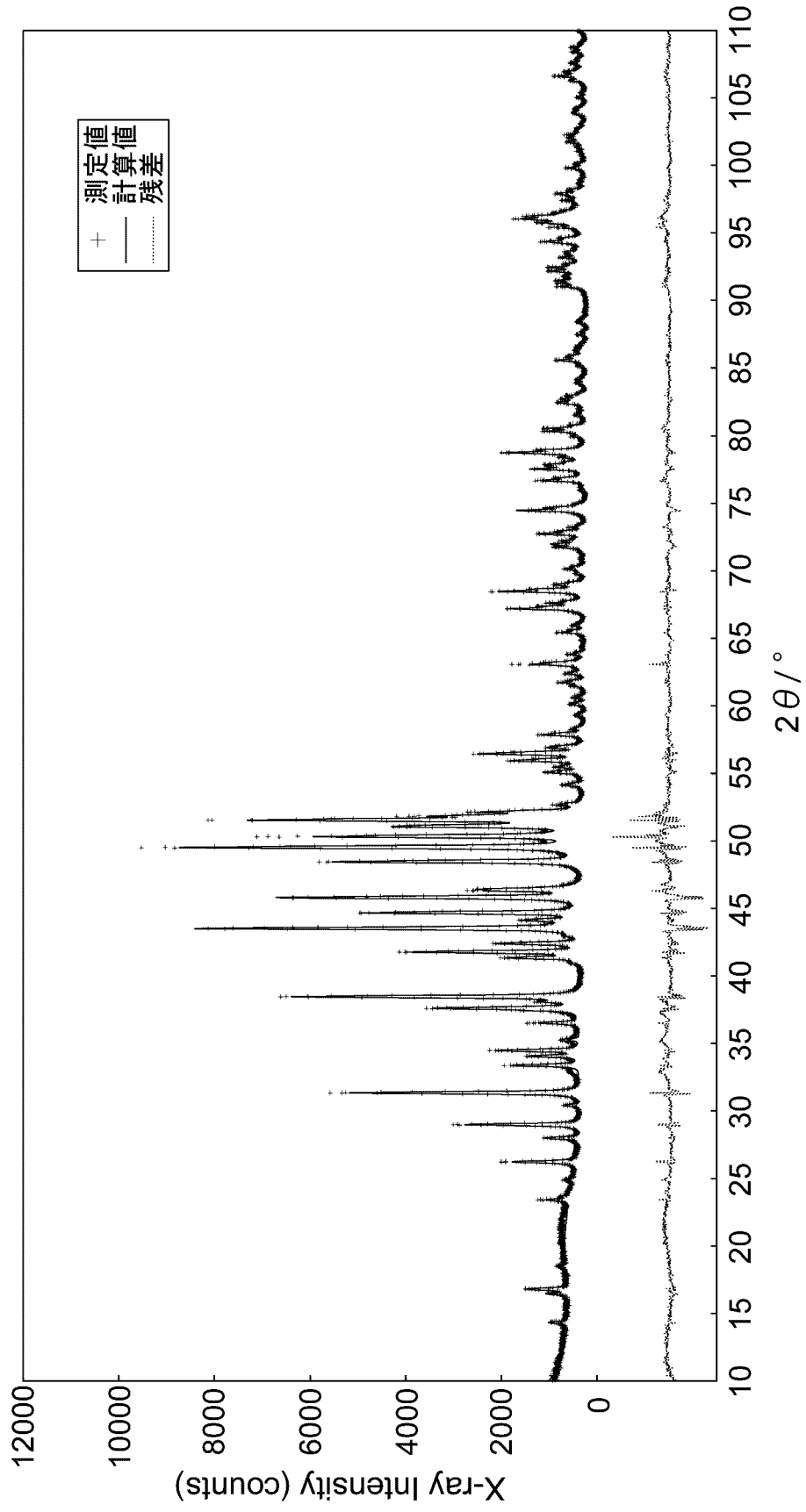
[図28]

	熱処理条件	試験片番号	残留磁束密度 B _r (kG)	保磁力 H _{cj} (kOe)	最大磁束積 BH _{max} (MG0e)
実施例 7-1	1045°Cで4時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに480°Cで4時間保持	1	14.22	8.13	47.05
		2	14.29	8.26	47.13
実施例 7-2	1045°Cで4時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに520°Cで4時間保持	1	14.30	9.45	48.03
		2	14.29	9.62	48.42
実施例 7-3	1055°Cで4時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに480°Cで4時間保持	1	14.44	7.26	31.37
		2	14.03	7.66	32.37

[図29]

	熱処理条件	試験片番号	残留磁束密度 B_r (kG)	保磁力 H_{cJ} (kOe)	最大エネルギー積 $B H_{max}$ (MG0e)
実施例 7-4	1055°Cで4時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに520°Cで4時間保持	1	13.92	8.940	35.59
		2	14.08	9.030	37.36
実施例 7-5	1035°Cで4時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに480°Cで4時間保持	1	14.09	8.350	46.27
		2	14.15	7.990	46.16

[図30]



[図31]

サイト名	元素	占有率	x	y	z
4f	Nd	0.9945400	0.3568750	0.3578640	0.0000000
4f	Co	0.0054601	0.3568750	0.3578640	0.0000000
4g	Nd	1.0000000	0.7705290	0.2294710	0.0000000
4e	Fe	0.6121210	0.0000000	0.0000000	0.1138300
4e	Co	0.3878790	0.0000000	0.0000000	0.1138300
4c	Fe	0.7131200	0.0000000	0.5000000	0.0000000
4c	Co	0.2868800	0.0000000	0.5000000	0.0000000
8j	Fe	1.0000000	0.1000560	0.1000560	0.2942000
8j	Fe	0.8106550	0.3162560	0.3162560	0.2528500
8j	Co	0.1893450	0.3162560	0.3162560	0.2528500
16k	Fe	1.0000000	0.5667590	0.2242540	0.3726660
16k	Fe	0.7822160	0.1385470	0.5357580	0.1754180
16k	Co	0.2177840	0.1385470	0.5357580	0.1754180
4f	B	0.9260190	0.1344480	0.1344480	0.0000000
4f	Co	0.0739813	0.1344480	0.1344480	0.0000000

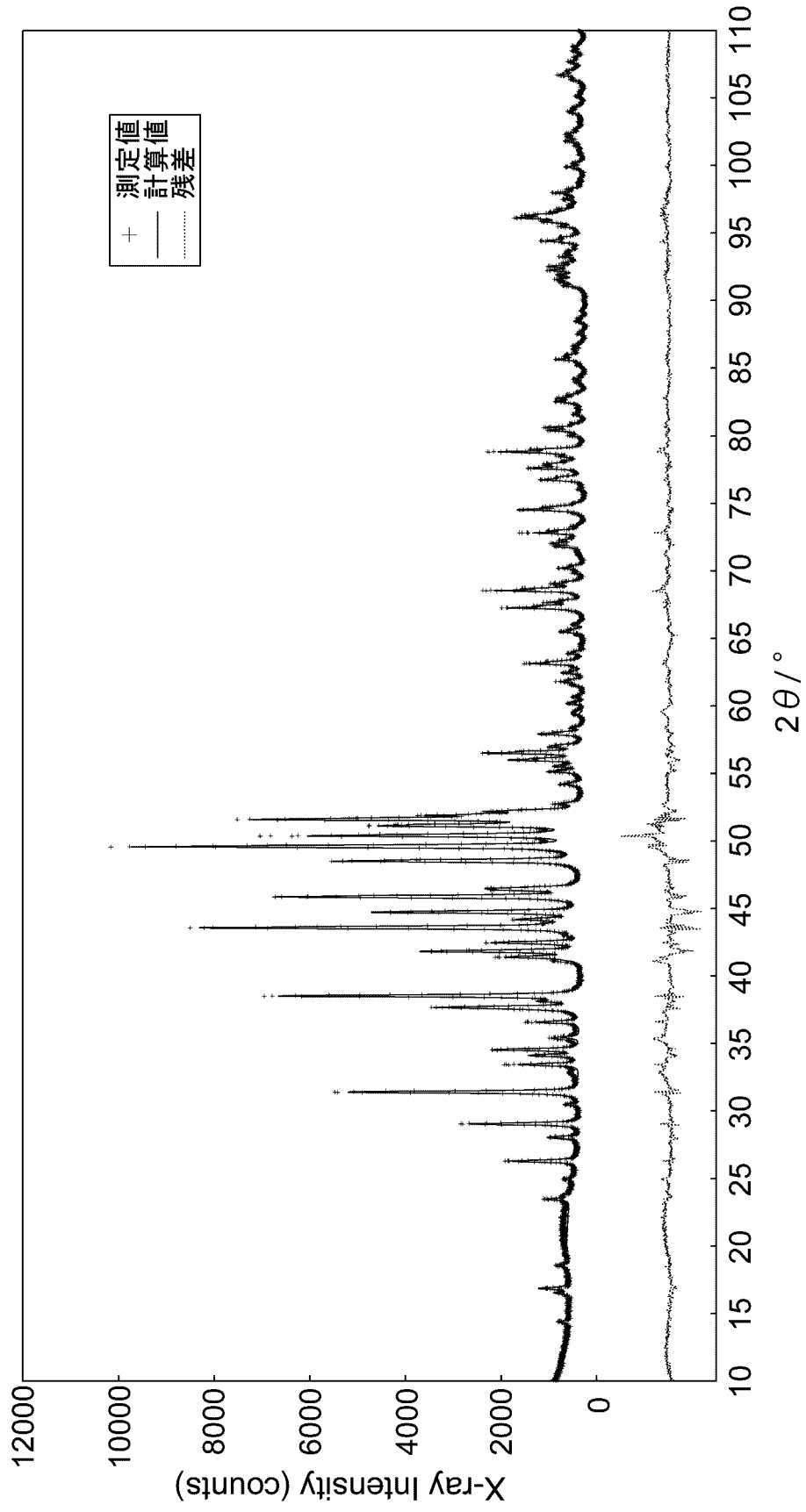
[図32]

	熱処理条件	測定時の温度 (°C)	残留磁束密度 B _r (kG)	保磁力 H _{cj} (kOe)	最大エネルギー積 BH _{max} (MGOe)	引張強度 (MPa)
実施例 8-1	1055°Cで3時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに500°Cで4時間保持	20	13.35	21.26	43.17	102.61
		100	12.41	11.82	36.80	
		160	11.34	6.240	29.67	
		200	10.46	3.850	21.65	
実施例 8-2	1055°Cで3時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに500°Cで4時間保持	20	13.38	21.49	43.33	111.88
		100	12.40	12.03	36.55	
		160	11.33	6.330	29.63	
		200	10.41	3.850	21.86	
実施例 8-3	1055°Cで3時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに500°Cで4時間保持	20	13.36	21.24	42.90	119.46
		100	12.39	11.88	36.34	
		160	11.33	6.390	29.70	
		200	10.43	3.830	22.16	

[図33]

	熱処理条件	測定時の温度 (°C)	残留磁束密度 B _r (kG)	保磁力 H _{cj} (kOe)	最大エネルギー積 B H _{max} (MG0e)	引張強度 (MPa)
実施例 8-4	1055°Cで3時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに500°Cで4時間保持	20	13.28	21.52	42.72	112.55
		100	12.38	11.86	36.27	
		160	11.29	6.310	29.41	
		200	10.39	3.910	22.06	
実施例 8-5	1055°Cで3時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに500°Cで4時間保持	20	13.36	21.41	43.23	111.64
		100	12.37	11.88	36.29	
		160	11.33	6.320	29.75	
		200	10.39	3.830	21.80	

[図34]



[図35]

サイト名	元素	占有率	x	y	z
4f	Nd	0.4652720	0.3568750	0.3578640	0.0000000
4f	Tb	0.3445180	0.3568750	0.3578640	0.0000000
4f	Pr	0.1434780	0.3568750	0.3578640	0.0000000
4f	Co	0.0467320	0.3568750	0.3578640	0.0000000
4g	Nd	0.8847900	0.7709990	0.2290010	0.0000000
4g	Tb	0.0118485	0.7709990	0.2290010	0.0000000
4g	Pr	0.0981788	0.7709990	0.2290010	0.0000000
4e	Fe	1.0000000	0.0000000	0.0000000	0.1119120
4c	Fe	1.0000000	0.0000000	0.5000000	0.0000000
8j	Fe	1.0000000	0.0991846	0.0991846	0.2942000
8j	Fe	0.8492600	0.3163810	0.3163810	0.2531190
8j	Co	0.1507400	0.3163810	0.3163810	0.2531190
16k	Fe	1.0000000	0.5662120	0.2232060	0.3725580
16k	Fe	0.8309270	0.1399630	0.5362010	0.1759520
16k	Co	0.1690730	0.1399630	0.5362010	0.1759520
4f	B	0.9012570	0.1232060	0.1232060	0.0000000
4f	Co	0.0987430	0.1232060	0.1232060	0.0000000

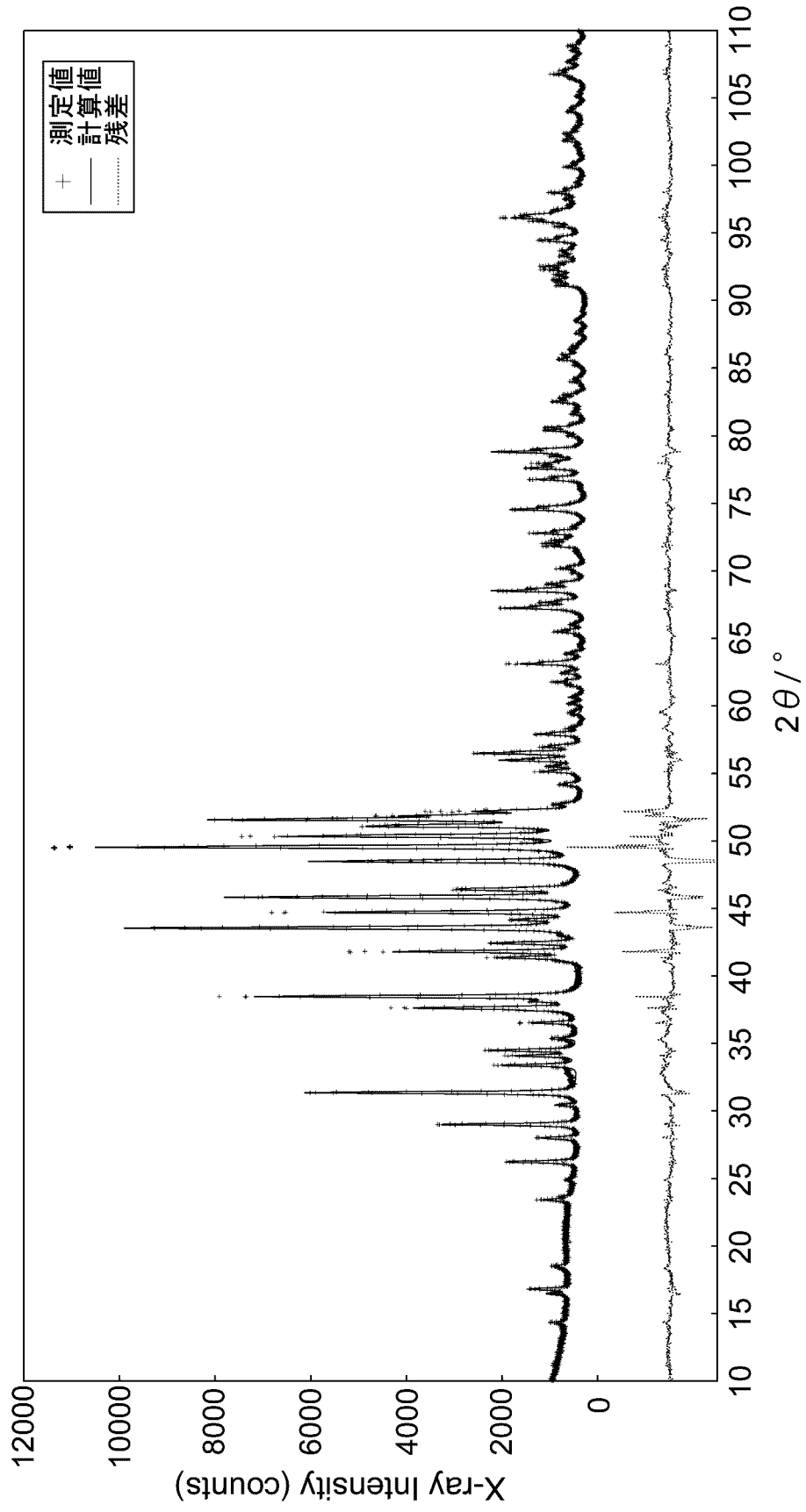
[図36]

	熱処理条件	測定時の温度 (°C)	残留磁束密度 B _r (kG)	保磁力 H _{cj} (kOe)	最大エネルギー積 BH _{max} (MG0e)	引張強度 (MPa)
実施例 9-1	1055°Cで3時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに500°Cで4時間保持	20	12.79	29.86	39.58	155.34
		100	11.83	18.25	33.64	
		160	10.87	10.79	28.13	
		200	10.00	6.580	23.04	
実施例 9-2	1055°Cで3時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに500°Cで4時間保持	20	12.76	29.68	39.38	161.07
		100	11.80	18.14	33.47	
		160	10.86	10.73	28.03	
		200	10.00	6.610	23.04	
実施例 9-3	1055°Cで3時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに500°Cで4時間保持	20	12.76	29.77	39.36	118.28
		100	11.80	18.20	33.45	
		160	10.86	10.74	28.00	
		200	9.980	6.630	22.99	

[図37]

	熱処理条件	測定時の温度 (°C)	残留磁束密度 B _r (kG)	保磁力 H _{cj} (kOe)	最大エネルギー積 BH _{max} (MG0e)	引張強度 (MPa)
実施例 9-4	1055°Cで3時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに500°Cで4時間保持	20	12.79	29.79	39.58	115.24
		100	11.83	18.21	33.45	
		160	10.86	10.58	28.00	
実施例 9-5	1055°Cで3時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに500°Cで4時間保持	200	10.03	6.660	23.12	133.78
		20	12.81	29.55	39.66	
		100	11.85	18.06	33.71	
		160	10.87	10.53	28.04	
		200	9.980	6.580	23.02	

[図38]



[図39]

サイト名	元素	占有率	x	y	z
4f	Nd	0.1810140	0.3568750	0.3578640	0.0000000
4f	Tb	0.3541030	0.3568750	0.3578640	0.0000000
4f	Pr	0.3921130	0.3568750	0.3578640	0.0000000
4f	Co	0.0727701	0.3568750	0.3578640	0.0000000
4g	Nd	0.6849490	0.7711700	0.2288300	0.0000000
4g	Tb	0.0564924	0.7711700	0.2288300	0.0000000
4g	Pr	0.2540990	0.7711700	0.2288300	0.0000000
4e	Fe	1.0000000	0.0000000	0.0000000	0.1133880
4c	Fe	1.0000000	0.0000000	0.5000000	0.0000000
8j	Fe	1.0000000	0.0995282	0.0995282	0.2942000
8j	Fe	0.7859750	0.3168140	0.3168140	0.2515540
8j	Co	0.2140250	0.3168140	0.3168140	0.2515540
16k	Fe	1.0000000	0.5693110	0.2231130	0.3727360
16k	Fe	0.7721600	0.1394090	0.5378460	0.1767480
16k	Co	0.2278400	0.1394090	0.5378460	0.1767480
4f	B	0.9635950	0.1344360	0.1344360	0.0000000
4f	Co	0.0364054	0.1344360	0.1344360	0.0000000

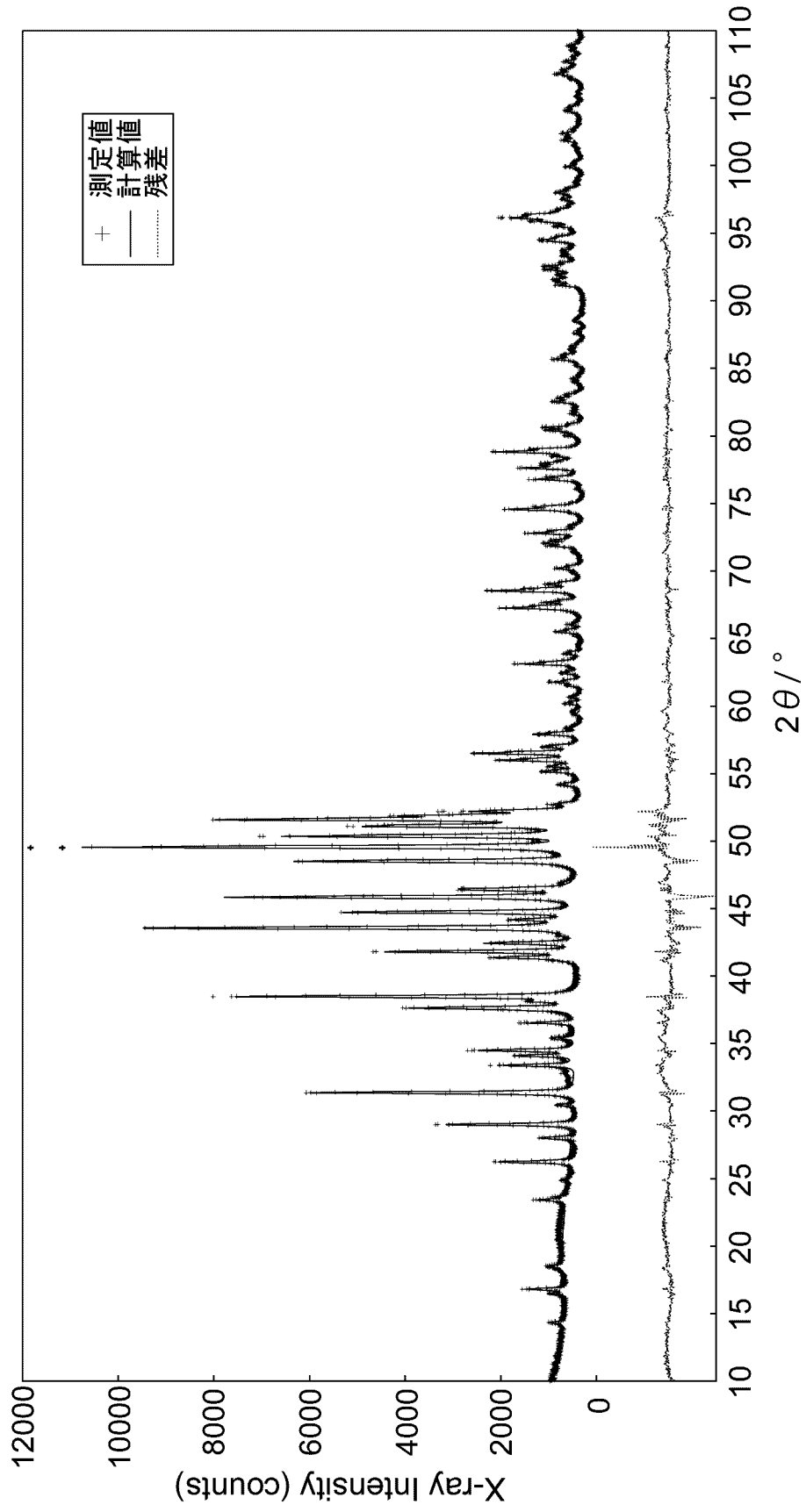
[図40]

	熱処理条件	測定時の温度 (°C)	残留磁束密度 B _r (kG)	保磁力 H _{o,j} (kOe)	最大磁積 BH _{max} (MG0e)	引張強度 (MPa)
実施例 10-1	1050°Cで3時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに500°Cで4時間保持	20	12.57	32.24	38.13	158.21
		100	11.62	19.72	32.41	
		160	10.68	12.07	27.10	
		200	9.860	7.620	22.68	
実施例 10-2	1050°Cで3時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに500°Cで4時間保持	20	12.53	32.93	37.89	118.78
		100	11.61	20.13	32.20	
		160	10.65	12.51	26.96	
		200	9.800	7.990	22.55	
実施例 10-3	1050°Cで3時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに500°Cで4時間保持	20	12.55	32.54	37.91	145.07
		100	11.61	19.88	32.22	
		160	10.65	12.27	26.38	
		200	9.800	7.680	22.48	

[図41]

	熱処理条件	測定時の温度 (°C)	残留磁束密度 B _r (kG)	保磁力 H _{cj} (kOe)	最大磁積 B H _{max} (MG0e)	引張強度 (MPa)
実施例 10-4	1050°Cで3時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに500°Cで4時間保持	20	12.58	32.34	38.06	123.50
		100	11.63	19.77	32.35	
		160	10.70	12.18	27.04	
実施例 10-5	1050°Cで3時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに500°Cで4時間保持	200	9.690	7.550	21.95	123.67
		20	12.55	32.82	38.05	
		100	11.61	20.06	32.34	
		160	10.69	12.39	27.19	
		200	9.870	7.850	22.81	

[図42]



[図43]

サイト名	元素	占有率	x	y	z
4f	Nd	0.4278240	0.3568750	0.3578640	0.0000000
4f	Tb	0.2960930	0.3568750	0.3578640	0.0000000
4f	Pr	0.2125730	0.3568750	0.3578640	0.0000000
4f	Co	0.0635103	0.3568750	0.3578640	0.0000000
4g	Nd	0.6918740	0.7709990	0.2290010	0.0000000
4g	Tb	0.1165680	0.7709990	0.2290010	0.0000000
4g	Pr	0.2000510	0.7709990	0.2290010	0.0000000
4e	Fe	1.0000000	0.0000000	0.0000000	0.1130510
4c	Fe	1.0000000	0.0000000	0.5000000	0.0000000
8j	Fe	1.0000000	0.0989581	0.0989581	0.2942000
8j	Fe	0.7225840	0.3159400	0.3159400	0.2532600
8j	Co	0.2774160	0.3159400	0.3159400	0.2532600
16k	Fe	1.0000000	0.5662250	0.2239150	0.3718390
16k	Fe	0.8393050	0.1401490	0.5373710	0.1758790
16k	Co	0.1606950	0.1401490	0.5373710	0.1758790
4f	B	0.9169340	0.1243320	0.1243320	0.0000000
4f	Co	0.0830661	0.1243320	0.1243320	0.0000000

[図44]

	熱処理条件	測定時の温度 (°C)	残留磁束密度 B_r (kG)	保磁力 $H_{c,j}$ (kOe)	最大エネルギー積 BH_{max} (MGOe)
実施例 11	1040°Cで5時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに490°Cで4時間保持	20	11.45	47.19	31.46
		100	10.67	32.38	27.15
		160	9.82	22.53	23.00
		200	9.05	19.30	19.49
実施例 12	1040°Cで5時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに490°Cで4時間保持	20	13.27	28.04	42.05
		100	12.16	17.75	35.77
		160	11.13	10.63	29.79
		200	10.29	6.70	25.21

[図45]

	粉末粒径 (μm)	焼結粒径 (μm)	熱処理条件	測定時の温度 ($^{\circ}\text{C}$)	残留磁束密度 B_r (kG)	保磁力 H_{c_j} (kOe)	最大エネルギー積 BH_{max} (MG0e)
実施例 13-1	6.0	10.7	1055 $^{\circ}\text{C}$ で3時間保持後、 910 $^{\circ}\text{C}$ で3時間保持し、 さらに500 $^{\circ}\text{C}$ で4時間保持	20	13.00	29.02	40.69
				100	11.90	18.11	33.89
				160	10.90	11.08	28.31
実施例 13-2	5.3	8.8	1040 $^{\circ}\text{C}$ で3時間保持後、 910 $^{\circ}\text{C}$ で3時間保持し、 さらに500 $^{\circ}\text{C}$ で4時間保持	20	12.84	29.83	39.75
				100	10.84	18.79	33.21
				160	9.970	11.75	27.90
実施例 13-3	3.5	4.8	1000 $^{\circ}\text{C}$ で3時間保持後、 910 $^{\circ}\text{C}$ で3時間保持し、 さらに500 $^{\circ}\text{C}$ で4時間保持	200	12.90	7.570	23.25
				20	12.37	30.55	37.18
				100	11.43	19.25	31.50
				160	10.47	12.20	26.19
				200	10.02	7.620	23.57

[図46]

	粉末粒径 (μm)	焼結粒径 (μm)	熱処理条件	測定時の温度 ($^{\circ}\text{C}$)	残留磁束密度 B_r (kG)	保磁力 H_cj (kOe)	最大エネルギー積 BH_{max} (MG0e)
実施例 13-4			1000 $^{\circ}\text{C}$ で3時間保持後、 910 $^{\circ}\text{C}$ で3時間保持し、 さらに500 $^{\circ}\text{C}$ で4時間保持	20	11.98	29.72	34.16
	5.3	未測定		100	10.86	17.75	17.95
				160	9.930	10.95	13.74
				200	9.140	6.940	10.23
実施例 13-5			1020 $^{\circ}\text{C}$ で3時間保持後、 910 $^{\circ}\text{C}$ で3時間保持し、 さらに500 $^{\circ}\text{C}$ で4時間保持	20	12.74	29.00	39.15
	5.3	未測定		100	11.70	17.99	32.85
				160	10.75	11.16	27.10
				200	9.970	7.130	23.01
実施例 13-6			1030 $^{\circ}\text{C}$ で3時間保持後、 910 $^{\circ}\text{C}$ で3時間保持し、 さらに500 $^{\circ}\text{C}$ で4時間保持	20	12.72	29.58	38.97
	5.3	未測定		100	11.74	18.48	32.92
				160	10.76	10.58	27.51
				200	10.01	7.900	23.46

[図47]

測定時の温度 (°C)	残留磁束密度 B _r (kG)	保磁力 H _{cj} (kOe)	最大エネルギー積 BH _{max} (MG0e)
20	12.81	31.17	39.59
100	11.85	19.05	33.65
160	10.87	11.60	28.01
200	10.03	7.470	23.53

粉末粒径 (μm)	焼結粒径 (μm)	熱処理条件
5.0	7.7	1025°Cで3時間保持後、 910°Cで3時間保持し、 さらに500°Cで4時間保持

実施例 13 と 実施例 14 と の混合

[図48]

	熱処理条件	
比較例 1-1	1055°Cで3時間保持	未収縮
比較例 1-2	1075°Cで3時間保持	未収縮
比較例 1-3	1060°Cで3時間保持	未収縮
比較例 1-4	1105°Cで3時間保持	出炉時燃焼
比較例 1-5	1120°Cで3時間保持	未収縮
比較例 2-1	1055°Cで3時間保持	未収縮
比較例 2-2	1075°Cで3時間保持	未収縮
比較例 2-3	1060°Cで3時間保持	未収縮
比較例 2-4	1105°Cで3時間保持	不完全収縮
比較例 2-5	1120°Cで3時間保持	収縮したが、母材の断面は異常で、明るい銀色を呈する

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/079183

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01F1/057(2006.01)i, B22F3/00(2006.01)i, C22C33/02(2006.01)i, C22C38/00(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)
H01F1/057, B22F3/00, C22C33/02, C22C38/00, 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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 Y	JP 2010-150604 A (TDK Corp.), 08 July 2010 (08.07.2010), paragraphs [0010], [0021] to [0025], [0041], [0065] to [0080]; fig. 1 (Family: none)	1-10, 12, 14-16 11, 13
X Y	JP 2002-327255 A (TDK Corp.), 15 November 2002 (15.11.2002), paragraphs [0016], [0032], [0033], [0041] & JP 2006-41507 A	1-10, 12, 16-35 11, 13
X Y	JP 11-008109 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 12 January 1999 (12.01.1999), paragraphs [0012], [0014], [0015] & US 5976271 A & EP 874375 A1	1-4, 8, 9 11, 13

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 26 January 2015 (26.01.15)	Date of mailing of the international search report 10 February 2015 (10.02.15)
---	---

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/JP2014/079183

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-320628 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 17 November 2005 (17.11.2005), paragraphs [0057] to [0062] & US 2007/0175544 A1 & EP 1738377 A & WO 2005/098878 A2 & CN 1938792 A	11,13
A	JP 2010-074062 A (Toyota Motor Corp.), 02 April 2010 (02.04.2010), paragraphs [0002] to [0006], [0010], [0013] to [0015], [0021] to [0028] (Family: none)	1-35
A	JP 2003-226944 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 15 August 2003 (15.08.2003), paragraph [0031] & US 2006/0016515 A1 & EP 1479787 A1 & WO 2003/066922 A1 & CN 1628182 A & AU 2003244355 A	1-35
A	JP 2002-038245 A (Hitachi Metals, Ltd.), 06 February 2002 (06.02.2002), paragraphs [0003], [0015], [0025] (Family: none)	1-35

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01F1/057(2006.01)i, B22F3/00(2006.01)i, C22C33/02(2006.01)i, C22C38/00(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. H01F1/057, B22F3/00, C22C33/02, C22C38/00, 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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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 Y	JP 2010-150604 A (TDK株式会社) 2010.07.08, 段落【0010】、 【0021】 - 【0025】、【0041】、【0065】 - 【0080】、 【図1】（ファミリーなし）	1-10, 12, 14-16 11, 13
X Y	JP 2002-327255 A (ティーディーケイ株式会社) 2002.11.15, 段落 【0016】、【0032】、【0033】、【0041】 & JP 2006-41507 A	1-10, 12, 16-35 11, 13
X	JP 11-008109 A (信越化学工業株式会社) 1999.01.12, 段落【00	1-4, 8, 9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 26.01.2015		国際調査報告の発送日 10.02.2015
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 電話番号 03-3581-1101 内線 3551
		5 D 4 1 7 5

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
Y	1 2】、【0 0 1 4】、【0 0 1 5】 & US 5976271 A & EP 874375 A1	11, 13
Y	JP 2005-320628 A (昭和電工株式会社) 2005. 11. 17, 段落【0 0 5 7】 - 【0 0 6 2】 & US 2007/0175544 A1 & EP 1738377 A & WO 2005/098878 A2 & CN 1938792 A	11, 13
A	JP 2010-074062 A (トヨタ自動車株式会社) 2010. 04. 02, 段落【0 0 0 2】 - 【0 0 0 6】、【0 0 1 0】、【0 0 1 3】 - 【0 0 1 5】、 【0 0 2 1】 - 【0 0 2 8】 (ファミリーなし)	1-35
A	JP 2003-226944 A (住友特殊金属株式会社) 2003. 08. 15, 段落【0 0 3 1】 & US 2006/0016515 A1 & EP 1479787 A1 & WO 2003/066922 A1 & CN 1628182 A & AU 2003244355 A	1-35
A	JP 2002-038245 A (日立金属株式会社) 2002. 02. 06, 段落【0 0 0 3】、【0 0 1 5】、【0 0 2 5】 (ファミリーなし)	1-35