

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4656323号
(P4656323)

(45) 発行日 平成23年3月23日 (2011.3.23)

(24) 登録日 平成23年1月7日 (2011.1.7)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 F 41/02	(2006.01)	HO 1 F 41/02	G
HO 1 F 1/053	(2006.01)	HO 1 F 1/04	H
HO 1 F 1/08	(2006.01)	HO 1 F 1/08	B

請求項の数 13 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2006-112382 (P2006-112382)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成18年4月14日 (2006.4.14)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2007-287875 (P2007-287875A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成19年11月1日 (2007.11.1)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成20年6月24日 (2008.6.24)		弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	中村 元
			福井県越前市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類永久磁石材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

R¹-Fe-B系組成 (R¹はSc及びYを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上) からなる焼結磁石体に対し、R²_aT_bM_cA_dH_e (R²はSc及びYを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上、TはFe及び/又はCo、MはAl、Cu、Zn、In、Si、P、S、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta、Wから選ばれる1種又は2種以上、Aはホウ素 (B) 及び/又は炭素 (C)、Hは水素であり、a~eは合金の原子%で、15 ≤ a ≤ 80、0 ≤ b ≤ 15、0 ≤ c ≤ 30、0 ≤ d ≤ 30、0 ≤ e ≤ (a × 2.5)、残部b) からなる合金を30質量%以上含有し、且つ平均粒子径が100 μm以下の粉末を当該焼結磁石体の表面に存在させた状態で、当該磁石体及び当該粉末を当該磁石体の焼結温度以下の温度で真空又は不活性ガス中において熱処理を施すことにより、当該粉末に含まれていたR²とT、M、Aの1種又は2種以上を当該磁石体に吸収させることを特徴とする希土類永久磁石材料の製造方法。

【請求項2】

上記粉末により処理される焼結磁石体の最小部の寸法が20 mm以下である請求項1記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

【請求項3】

上記粉末の存在量が、焼結磁石体の表面から距離1 mm以下の当該磁石体を取り囲む、空間内における平均的な占有率で10容積%以上である請求項1又は2記載の希土類永久

磁石材料の製造方法。

【請求項 4】

上記磁石体を処理する粉末に 1 質量%以上の R^3 の酸化物、 R^4 のフッ化物、 R^5 の酸フッ化物から選ばれる 1 種又は 2 種以上 (R^3 、 R^4 、 R^5 は Sc 及び Y を含む希土類元素から選ばれる 1 種又は 2 種以上) が含まれており、更に R^3 、 R^4 、 R^5 の 1 種又は 2 種以上を当該磁石体に吸収させることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

【請求項 5】

R^3 、 R^4 、 R^5 に 10 原子%以上の Nd、Pr、Dy、Tb から選ばれる 1 種又は 2 種以上が含まれることを特徴とする請求項 4 記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

10

【請求項 6】

上記磁石体に対する吸収処理後、更に低温で時効処理を施すことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

【請求項 7】

R^2 に、10 原子%以上の Nd、Pr、Dy、Tb から選ばれる 1 種又は 2 種以上が含まれることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

【請求項 8】

上記磁石体を処理する粉末を水系又は有機系の溶媒に分散させたスラリーとして存在させることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

20

【請求項 9】

焼結磁石体を上記粉末により処理する前に、アルカリ、酸又は有機溶剤のいずれか 1 種以上により洗浄することを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

【請求項 10】

焼結磁石体を上記粉末により処理する前に、その表面をショットブラストで除去することを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

【請求項 11】

焼結磁石体を上記粉末による吸収処理後又は時効処理後にアルカリ、酸又は有機溶剤のいずれか 1 種以上により洗浄することを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

30

【請求項 12】

焼結磁石体を上記粉末による吸収処理後又は時効処理後に更に加工することを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

【請求項 13】

焼結磁石体を上記粉末による吸収処理後、時効処理後、当該時効処理後のアルカリ、酸又は有機溶剤のいずれか 1 種以上による洗浄後、又は上記時効処理後の研削加工後に、メッキ又は塗装することを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、焼結磁石体の残留磁束密度の低減を抑制しながら保磁力を増大させた R - Fe - B 系永久磁石材料の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

Nd - Fe - B 系永久磁石は、その優れた磁気特性のために、ますます用途が広がってきている。近年、環境問題への対応から家電をはじめ、産業機器、電気自動車、風力発電へ磁石の応用の幅が広がったことに伴い、Nd - Fe - B 系磁石の高性能化が要求されて

50

いる。

【0003】

磁石の性能の指標として、残留磁束密度と保磁力の大きさを挙げることができる。Nd - Fe - B系焼結磁石の残留磁束密度増大は、Nd₂Fe₁₄B化合物の体積率増大と結晶配向度向上により達成され、これまでに種々のプロセスの改善が行われてきている。保磁力の増大に関しては、結晶粒の微細化を図る、Nd量を増やした組成合金を用いる、あるいは効果のある元素を添加する等、様々なアプローチがある中で、現在最も一般的な手法はDyやTbでNdの一部を置換した組成合金を用いることである。Nd₂Fe₁₄B化合物のNdをこれらの元素で置換することで、化合物の異方性磁界が増大し、保磁力も増大する。一方で、DyやTbによる置換は化合物の飽和磁気分極を減少させる。従って、上記手法で保磁力の増大を図る限りでは残留磁束密度の低下は避けられない。更に、TbやDyは高価な金属であるので、できるだけ使用量を減らすことが望ましい。

10

【0004】

Nd - Fe - B磁石は結晶粒界面で逆磁区の核が生成する外部磁界の大きさが保磁力となる。逆磁区の核生成には結晶粒界面の構造が強く影響しており、界面近傍における結晶構造の乱れが磁氣的な構造の乱れ、即ち結晶磁気異方性の低下を招き、逆磁区の生成を助長する。一般的には結晶界面から5nm程度の深さまでの磁氣的構造が保磁力の増大に寄与している、即ちこの領域では結晶磁気異方性が低下していると考えられているが、保磁力増大のための有効な組織形態を得ることは困難であった。

20

【0005】

なお、本発明に関連する従来技術としては、下記のもの挙げられる。

【特許文献1】特公平5 - 31807号公報

【特許文献2】特開平5 - 21218号公報

【非特許文献1】K. - D. Durst and H. Kronmuller, "THE COERCIVE FIELD OF SINTERED AND MELT-SPUN NdFeB MAGNETS", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 68 (1987) 63-75

【非特許文献2】K. T. Park, K. Hiraga and M. Sagawa, "Effect of Metal-Coating and Consecutive Heat Treatment on Coercivity of Thin Nd-Fe-B Sintered Magnets", Proceeding of the Sixteen International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Sendai, p.257 (2000)

30

【非特許文献3】町田憲一、川寄尚志、鈴木俊治、伊東正浩、堀川高志、"Nd - Fe - B系焼結磁石の粒界改質と磁気特性"、粉体粉末冶金協会講演概要集 平成16年度春季大会、p.202

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0006】

本発明は、上述した従来の問題点に鑑みなされたもので、高性能で、且つTbあるいはDyの使用量の少ないR - Fe - B系焼結磁石(RはSc及びYを含む希土類元素から選ばれる2種以上)としての希土類永久磁石材料の製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、Nd - Fe - B系焼結磁石に代表されるR¹ - Fe - B系焼結磁石(R¹はSc及びYを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上)に対し、処理温度で液相となる希土類に富む合金粉末を磁石表面に存在させた状態で焼結温度よりも低い温度で加

50

熱することで粉末に含まれていた R^2 が磁石体に高効率に吸収され、結晶粒の界面近傍にのみ R^2 を濃化させることで、界面近傍の構造を改質し、結晶磁気異方性を回復あるいは増大させることで、残留磁束密度の低下を抑制しつつ保磁力を増大できることを見出し、この発明を完成したものである。

【 0 0 0 8 】

即ち、本発明は、以下の希土類永久磁石材料の製造方法を提供する。

請求項 1 :

$R^1 - Fe - B$ 系組成 (R^1 はSc及びYを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上) からなる焼結磁石体に対し、 $R^2_a T_b M_c A_d H_e$ (R^2 はSc及びYを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上、TはFe及び/又はCo、MはAl、Cu、Zn、In、Si、P、S、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta、Wから選ばれる1種又は2種以上、Aはホウ素(B)及び/又は炭素(C)、Hは水素であり、 $a \sim e$ は合金の原子%で、 $15 \leq a \leq 80$ 、 $0.1 \leq c \leq 15$ 、 $0 \leq d \leq 30$ 、 $0 \leq e \leq (a \times 2.5)$ 、残部b) からなる合金を30質量%以上含有し、且つ平均粒子径が $100 \mu m$ 以下の粉末を当該焼結磁石体の表面に存在させた状態で、当該磁石体及び当該粉末を当該磁石体の焼結温度以下の温度で真空又は不活性ガス中において熱処理を施すことにより、当該粉末に含まれていた R^2 とT、M、Aの1種又は2種以上を当該磁石体に吸収させることを特徴とする希土類永久磁石材料の製造方法。

10

請求項 2 :

上記粉末により処理される焼結磁石体の最小部の寸法が $20 mm$ 以下である請求項 1 記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

20

請求項 3 :

上記粉末の存在量が、焼結磁石体の表面から距離 $1 mm$ 以下の当該磁石体を取り囲む、空間内における平均的な占有率が 10 容積%以上である請求項 1 又は 2 記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

請求項 4 :

上記磁石体を処理する粉末に 1 質量%以上の R^3 の酸化物、 R^4 のフッ化物、 R^5 の酸フッ化物から選ばれる1種又は2種以上 (R^3 、 R^4 、 R^5 はSc及びYを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上) が含まれており、更に R^3 、 R^4 、 R^5 の1種又は2種以上を当該磁石体に吸収させることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

30

請求項 5 :

R^3 、 R^4 、 R^5 に 10 原子%以上のNd、Pr、Dy、Tbから選ばれる1種又は2種以上が含まれることを特徴とする請求項 4 記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

請求項 6 :

上記磁石体に対する吸収処理後、更に低温で時効処理を施すことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

請求項 7 :

R^2 に、 10 原子%以上のNd、Pr、Dy、Tbから選ばれる1種又は2種以上が含まれることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

40

請求項 8 :

上記磁石体を処理する粉末を水系又は有機系の溶媒に分散させたスラリーとして存在させることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

請求項 9 :

焼結磁石体を上記粉末により処理する前に、アルカリ、酸又は有機溶剤のいずれか 1 種以上により洗浄することを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

50

請求項 10 :

焼結磁石体を上記粉末により処理する前に、その表面をショットブラストで除去することを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

請求項 11 :

焼結磁石体を上記粉末による吸収処理後又は時効処理後にアルカリ、酸又は有機溶剤のいずれか 1 種以上により洗浄することを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

請求項 12 :

焼結磁石体を上記粉末による吸収処理後又は時効処理後に更に加工することを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

10

請求項 13 :

焼結磁石体を上記粉末による吸収処理後、時効処理後、当該時効処理後のアルカリ、酸又は有機溶剤のいずれか 1 種以上による洗浄後、又は上記時効処理後の研削加工後に、メッキ又は塗装することを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 項記載の希土類永久磁石材料の製造方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、高性能で、且つ Tb あるいは Dy の使用量の少ない R - Fe - B 系焼結磁石としての希土類永久磁石材料を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0010】

本発明は、高性能で、且つ Tb あるいは Dy の使用量の少ない R - Fe - B 系焼結磁石材料に関するものである。

ここで、 R^1 - Fe - B 系焼結磁石体材料は、常法に従い、母合金を粗粉碎、微粉碎、成型、焼結させることにより得ることができる。

なお、本発明において、R 及び R^1 はいずれも Sc 及び Y を含む希土類元素から選ばれるものであるが、R は主に得られた磁石体に関して使用し、 R^1 は主に出発原料に関して用いる。

【0011】

この場合、母合金には、 R^1 、T、A、必要により E を含有する。 R^1 は Sc 及び Y を含む希土類元素から選ばれる 1 種又は 2 種以上で、具体的には Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb 及び Lu が挙げられ、好ましくは Nd、Pr、Dy を主体とする。これら Sc 及び Y を含む希土類元素は合金全体の 10 ~ 15 原子%、特に 12 ~ 15 原子% であることが好ましく、更に好ましくは R^1 中に Nd と Pr あるいはそのいずれか 1 種を全 R^1 に対して 10 原子% 以上、特に 50 原子% 以上含有することが好適である。T は Fe 及び Co から選ばれる 1 種又は 2 種で、Fe は合金全体の 50 原子% 以上、特に 65 原子% 以上含有することが好ましい。A はホウ素 (B) 及び炭素 (C) から選ばれる 1 種又は 2 種で、B は合金全体の 2 ~ 15 原子%、特に 3 ~ 8 原子% 含有することが好ましい。E は Al、Cu、Zn、In、Si、P、S、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta、W の中から選ばれる 1 種又は 2 種以上を 0 ~ 11 原子%、特に 0.1 ~ 5 原子% 含有してもよい。残部は窒素 (N)、酸素 (O)、水素 (H) 等の不可避免的な不純物であり、通常、合計量で 4 原子% 以下である。

30

40

【0012】

母合金は原料金属あるいは合金を真空又は不活性ガス、好ましくは Ar 雰囲気中で溶解したのち、平型やブックモールドに鑄込む、あるいはストリップキャストにより鑄造することで得られる。また、本系合金の主相である $R^1_2Fe_{14}B$ 化合物組成に近い合金と焼結温度で液相助剤となる希土類に富む合金とを別々に作製し、粗粉碎後に秤量混合する、いわゆる 2 合金法も本発明には適用可能である。但し、主相組成に近い合金に対しては、鑄造時の冷却速度や合金組成に依存して初晶の $R^1_2Fe_{14}B$ が残存し易く、 $R^1_2Fe_{14}B$ 化合物

50

相の量を増やす目的で必要に応じて均質化処理を施す。その条件は真空あるいはAr雰囲気中にて700~1,200で1時間以上熱処理する。液相助剤となる希土類に富む合金については上記鑄造法のほかに、いわゆる液体急冷法やストリップキャスト法も適用できる。

【0013】

上記合金は、通常0.05~3mm、特に0.05~1.5mmに粗粉碎される。粗粉碎工程にはブラウンミルあるいは水素粉碎が用いられ、ストリップキャストにより作製された合金の場合は水素粉碎が好ましい。粗粉は、例えば高圧窒素を用いたジェットミルにより通常0.2~30μm、特に0.5~20μmに微粉碎される。

【0014】

微粉末は磁界中圧縮成型機で成型され、焼結炉に投入される。焼結は真空又は不活性ガス雰囲気中、通常900~1,250、特に1,000~1,100で行われる。得られた焼結磁石は、正方晶 $R^{12}Fe_{14}B$ 化合物を主相として60~99体積%、特に好ましくは80~98体積%含有し、残部は0.5~20体積%の希土類に富む相、0~10体積%のBに富む相、0.1~10体積%の希土類の酸化物及び不可避免的不純物により生成した炭化物、窒化物、水酸化物のうち少なくとも1種あるいはこれらの混合物又は複合物からなる。

【0015】

得られた焼結ブロックは所定形状に研削加工することができる。本発明において磁石体に吸収されるM及び/又は R^2 (R^2 はSc及びYを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上で、具体的にはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb及びLuが挙げられ、好ましくはNd、Pr、Dyを主体とする)は磁石体表面より供給されるため、磁石体が大きすぎる場合、本発明の効果を達成できなくなる。そのため、その形態をなす最小部の寸法が20mm以下、好ましくは0.1~10mmに加工された形状であることが好適である。また最大部の寸法は0.1~200mm、特に0.2~150mmとすることが好ましい。なお、その形状も適宜選定されるが、例えば板状や円筒状等の形状に加工、形成することができる。

【0016】

次いで、上記焼結磁石体に対し、 $R^2_a T_b M_c A_d H_e$ (R^2 はSc及びYを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上、TはFe及びCoから選ばれる1種又は2種、MはAl、Cu、Zn、In、Si、P、S、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta、Wから選ばれる1種又は2種以上、Aはホウ素(B)、炭素(C)から選ばれる1種又は2種、Hは水素であり、a~eは合金の原子%で、15 a 80、0.1 c 15、0 d 30、0 e (a x 2.5)、残部b)からなる合金を30質量%以上含有し、且つ平均粒子径が100μm以下の粉末を磁石表面に存在させ、磁石と粉末は真空あるいはAr、He等の不活性ガス雰囲気中で焼結温度以下の温度にて熱処理される。以後、この処理を吸収処理と称する。吸収処理により R^2 は主に粒界相を経由して磁石内に吸収される。吸収される R^2 は $R^{12}Fe_{14}B$ 結晶粒と粒界近傍で置換反応を起こすため、 $R^{12}Fe_{14}B$ 結晶粒の結晶磁気異方性を低下させないような R^2 が好ましい。従って、 R^2 としてはPr、Nd、Tb、Dyの1種以上を主体とすることが好ましい。前記合金は原料金属あるいは合金を真空又は不活性ガス、好ましくはAr雰囲気中で溶解したのち、平型やブックモールドに鑄込む、あるいは液体急冷法やストリップキャスト法により鑄造することで得られる。なお、この合金は前述した二合金法における液相助剤合金に近い組成である。

【0017】

ここで、 R^2 は、Pr、Nd、Tb、Dyの1種又は2種以上を10原子%以上含有することが好ましく、より好ましくは20原子%以上、更に好ましくは40原子%以上で、100原子%含むこともできる。

【0018】

また、a、c、d、eのより好ましい範囲は、15 a 70、0.1 c 10、0

10

20

30

40

50

d 15、0 e (a x 2 . 3) であり、更に好ましい範囲は、20 a 50、0 . 2 c 8、0 . 5 d 12、0 . 1 e (a x 2 . 1) である。この場合、bは10~90であることが好ましく、より好ましくは15~80、更に好ましくは15~75である。なお、TはFe及び/又はCoであるが、Feの含有量はTにおける原子比率で30~70%、特に40~60%であることが好ましく、またAはB及び/又はCであるが、Bの含有量はAにおける原子比率で80~100%、特に90~99%であることが好ましい。

【0019】

更に、上記 $R^2_a T_b M_c A_d H_e$ で表される合金は、通常0.05~3mm、特に0.05~1.5mmに粗粉碎される。粗粉碎工程にはブラウンミルあるいは水素粉碎が用いられ、ストリップキャストにより作製された合金の場合は水素粉碎が好ましい。粗粉は、例えば高圧窒素を用いたジェットミルにより微粉碎される。この粉末の粒径は小さいほど吸収効率が高くなるので、その平均粒子径は500 μ m以下、好ましくは300 μ m以下、更に好ましくは100 μ m以下であることが好適である。その下限は特に制限されないが、0.1 μ m以上、特に0.5 μ m以上であることが好ましい。なお、本発明において、平均粒子径は、例えばレーザー回折法などによる粒度分布測定装置等を用いて質量平均値 D_{50} (即ち、累積質量が50%となるときの粒子径又はメジアン径)などとして求めることができる。

10

【0020】

上記合金は、上記粉末中、30質量%以上、特に60質量%以上含有され、100質量%含んでいても差し支えないが、上記合金に加えて、 R^3 の酸化物、 R^4 のフッ化物、 R^5 の酸フッ化物から選ばれる1種又は2種以上を含有させることができる。ここで、 R^3 、 R^4 、 R^5 はSc及びYを含む希土類元素から選ばれる1種又は2種以上であり、 R^3 、 R^4 、 R^5 の具体例は、 R^1 と同様である。

20

【0021】

本発明における R^3 の酸化物、 R^4 のフッ化物、 R^5 の酸フッ化物とは、好ましくはそれぞれ $R^3_2O_3$ 、 R^4F_3 、 R^5OF であるが、これ以外の R^3O_n 、 R^4F_n 、 $R^5O_mF_n$ (m、nは任意の正数)や、金属元素により R^3 ~ R^5 の一部を置換したあるいは安定化されたもの等、本発明の効果を達成することができる R^3 と酸素を含む酸化物、 R^4 とフッ素を含むフッ化物、 R^5 と酸素とフッ素を含む酸フッ化物を指す。

30

【0022】

なお、 R^3 、 R^4 、 R^5 に、10原子%以上、特に20原子%以上のPr、Nd、Tb、Dyの1種又は2種以上を含むことが本発明の目的から好ましく、これら元素を100原子%含んでもよい。

【0023】

また、 R^3 の酸化物、 R^4 のフッ化物、 R^5 の酸フッ化物の平均粒子径は100 μ m以下が好ましく、より好ましくは0.001~50 μ m、更に好ましくは0.01~10 μ mである。

【0024】

上記 R^3 の酸化物、 R^4 のフッ化物、 R^5 の酸フッ化物の上記粉末中の含有量は0.1質量%以上が好ましく、より好ましくは0.1~50質量%、更に好ましくは0.5~25質量%である。

40

【0025】

更に、上記粉末には、粉末の分散性や化学的・物理的吸着を促進する等の必要に応じて、ホウ素、窒化ホウ素、シリコン、炭素などの微粉末やステアリン酸などの有機化合物等を含有させることができる。

【0026】

磁石表面空間における粉末による占有率は高いほど吸収されるR量が多くなるので、本発明における効果を達成させるために、上記占有率は、磁石表面から距離1mm以下の磁石体を取り囲む、空間内での平均的な値で10容積%以上、好ましくは40容積%以上で

50

ある。なお、その上限は特に制限されないが、通常95容積%以下、特に90容積%以下である。

【0027】

上記粉末を存在させる方法としては、例えば、前記粉末を水あるいは有機溶剤に分散させ、このスラリーに磁石体を浸した後に熱風や真空により乾燥させる、あるいは自然乾燥させる。この他にスプレーによる塗布等も可能である。いずれの具体的手法にせよ、非常に簡便に且つ大量に処理できることが特徴と言える。なお、スラリー中における上記粉末の含有量は、1~90質量%、特に5~70質量%とすることができる。

【0028】

吸収処理温度は磁石体の焼結温度以下である。処理温度の限定理由は以下の通りである。当該焼結磁石の焼結温度(T_s と称する)より高い温度で処理すると、(1)焼結磁石の組織が変質し、高い磁気特性が得られなくなる、(2)熱変形により加工寸法が維持できなくなる、(3)拡散させたRが磁石の結晶粒界面だけでなく内部にまで拡散してしまい残留磁束密度が低下する等の問題が生じるために、処理温度は焼結温度以下、好ましくは($T_s - 10$) 以下とする。その下限は210 以上、特に360 以上とすることが好ましい。吸収処理時間は1分~10時間である。1分未満では吸収処理が完了せず、10時間を超えると、焼結磁石の組織が変質する、不可避的な酸化や成分の蒸発が磁気特性に悪い影響を与えるとといった問題が生じる。より好ましくは5分~8時間、特に10分~6時間である。

【0029】

上記のように吸収処理を行った後、得られた焼結磁石体に対して時効処理を施すことが好ましい。この時効処理としては、吸収処理温度未満、好ましくは200 以上で吸収処理温度より10 低い温度以下、更に好ましくは350 以上で吸収処理温度より10 低い温度以下であることが望ましい。また、その雰囲気は真空あるいはAr、He等の不活性ガス中であることが好ましい。時効処理の時間は1分~10時間、好ましくは10分~5時間、特に30分~2時間である。

【0030】

なお、上述した焼結磁石体研削加工時において、研削加工機の冷却液に水系のものを用いる、あるいは加工時に研削面が高温に曝される場合、被研削面に酸化膜が生じ易く、この酸化膜が付着物から磁石体への吸収反応を妨げることがある。このような場合には、アルカリ、酸あるいは有機溶剤のいずれか1種以上を用いて洗浄する、あるいはショットブラストを施して、その酸化膜を除去することで適切な吸収処理ができる。即ち、上記の吸収処理を行う前に、所定形状に加工された焼結磁石体をアルカリ、酸又は有機溶剤のいずれか1種以上により洗浄する、あるいは焼結磁石体の表面層をショットブラストで除去することができる。

【0031】

また、吸収処理後、又は上記時効処理後、アルカリ、酸あるいは有機溶剤のいずれか1種以上により洗浄したり、更に研削加工を行うことができ、あるいは吸収処理後、時効処理後、上記洗浄後、研削加工後のいずれかにメッキあるいは塗装することができる。

【0032】

なお、アルカリとしては、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、クエン酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、シュウ酸カリウム、シュウ酸ナトリウム等、酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、クエン酸、酒石酸等、有機溶剤としては、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等を使用することができる。この場合、上記アルカリや酸は、磁石体を浸食しない適宜濃度の水溶液として使用することができる。

【0033】

また、上記洗浄処理、ショットブラスト処理や研削処理、メッキ、塗装処理は常法に準じて行うことができる。

【0034】

10

20

30

40

50

以上のようにして得られた永久磁石材料は、高性能な永久磁石として用いることができる。

【実施例】

【0035】

以下、本発明の具体的態様について実施例及び比較例をもって詳述するが、本発明の内容はこれに限定されるものではない。なお、下記例で、合金粉末による磁石表面空間の占有率（存在率）は、粉末処理後の磁石における寸法変化、質量増と粉末物質の真密度より算出した。

【0036】

[実施例1、比較例1]

純度99質量%以上のNd、Al、Fe、Cuメタルとフェロボロンを用いてAr雰囲気中で高周波溶解した後、銅製単ロールに注湯するストリップキャスト法により、Ndが14.5原子%、Alが0.5原子%、Cuが0.3原子%、Bが5.8原子%、Feが残部からなる薄板状の合金を得た。この合金を室温にて0.11MPaの水素ガスに曝して水素を吸蔵させた後、真空排気を行いながら500℃まで加熱して部分的に水素を放出させ、冷却してから篩にかけ、50メッシュ以下の粗粉末とした。

【0037】

続いて、粗粉は高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、粉末の質量中位粒径4.9μmに微粉碎した。得られた混合微粉末を窒素雰囲気下15kOeの磁界中で配向させながら、約1ton/cm²の圧力で成型した。次いで、この成型体をAr雰囲気の焼結炉内に投入し、1,060℃で2時間焼結して磁石ブロックを作製した。磁石ブロックはダイヤモンドカッターにより50×20×厚み2mm寸法に全面研削加工した後、アルカリ溶液、純水、硝酸、純水の順で洗浄・乾燥した。

【0038】

純度99質量%以上のNd、Dy、Al、Fe、Co、Cuメタルとフェロボロンを用いてAr雰囲気中で高周波溶解した後、銅製単ロールに注湯するストリップキャスト法により、Ndが15.0原子%、Dyが15.0原子%、Alが1.0原子%、Cuが2.0原子%、Bが6.0原子%、Feが20.0原子%、Coが残部からなる薄板状の合金を得た。この合金を窒素雰囲気中でディスクミルにより、50メッシュ以下の粗粉末とした。更に、この粗粉は高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、粉末の質量中位粒径8.4μmに微粉碎した。得られた微粉末を合金粉末T1とする。

【0039】

上記粉末（合金粉末T1）100gをエタノール100gと混合した混濁液に超音波を印加しながら磁石体を60秒間浸した。引き上げた磁石は熱風にて直ちに乾燥した。この時、合金粉末T1は磁石の表面からの距離が平均56μmの空間を取り囲んでおり、その占有率は30容積%であった。

【0040】

合金粉末により覆われた磁石体に対し、Ar雰囲気中800℃で8時間という条件で吸収処理を施し、更に500℃で1時間時効処理して急冷することで、本発明による磁石体M1を得た。更に粉末を存在させずに熱処理のみを施した磁石体P1も作製した。

【0041】

磁石体M1及びP1の磁気特性を表1に示した。本発明による磁石体M1の保磁力には183kAmの増大が認められた。また、残留磁束密度の低下は15mTであった。

【0042】

【表1】

		B_r [T]	H_{cJ} [kAm ⁻¹]	$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]
実施例1	M1	1.390	1178	374
比較例1	P1	1.405	995	381

【0043】

10

20

30

40

50

【実施例 2、比較例 2】

純度 99 質量%以上の Nd、Al、Fe メタルとフェロボロンを用いて Ar 雰囲気中で高周波溶解した後、銅製単ロールに注湯するストリップキャスト法により、Nd が 13.5 原子%、Al が 0.5 原子%、B が 6.0 原子%、Fe が残部からなる薄板状の合金を得た。この合金を室温にて 0.11 MPa の水素ガスに曝して水素を吸蔵させた後、真空排気を行いながら 500 °C まで加熱して部分的に水素を放出させ、冷却してから篩にかけて、50 メッシュ以下の粗粉末（合金粉末 A）とした。

【0044】

これとは別に、純度 99 質量%以上の Nd、Dy、Fe、Co、Al、Cu メタルとフェロボロンを用いて Ar 雰囲気中で高周波溶解した後、平型に鑄造して、Nd が 20 原子%、Dy が 10 原子%、Fe が 24 原子%、B が 6 原子%、Al が 1 原子%、Cu が 2 原子%、Co が残部からなるインゴットを得た。この合金は窒素雰囲気中、ジョークラッシャーとブラウンミルを用いて粉碎した後、篩にかけて、50 メッシュ以下の粗粉末（合金粉末 B）とした。

【0045】

上記 2 種の粉末を、質量分率で合金粉末 A : 合金粉末 B = 90 : 10 となるように秤量してから、V ミキサーにより 30 分間混合し、高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、粉末の質量中位粒径 4.3 μm の微粉末とした。得られた混合微粉末を窒素雰囲気下 15 kOe の磁界中で配向させながら、約 1 ton/cm² の圧力で成型した。次いで、この成型体を Ar 雰囲気の焼結炉内に投入し、1,060 °C で 2 時間焼結して磁石ブロックを作製した。磁石ブロックはダイヤモンドカッターにより 40 × 12 × 厚み 4 mm 寸法に全面研削加工した後、アルカリ溶液、純水、硝酸、純水の順で洗浄・乾燥した。

【0046】

純度 99 質量%以上の Nd、Dy、Al、Fe、Co、Cu メタル、フェロボロン及びレトルトカーボンを用いて Ar 雰囲気中で高周波溶解した後、銅製単ロールに注湯するストリップキャスト法により、Nd が 10.0 原子%、Dy が 20.0 原子%、Al が 1.0 原子%、Cu が 1.0 原子%、B が 5.0 原子%、C が 1.0 原子%、Fe が 15.0 原子%、Co が残部からなる薄板状の合金を得た。この合金を窒素雰囲気中でディスクミルにより、50 メッシュ以下の粗粉末とした。更に、この粗粉は高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、粉末の質量中位粒径 6.7 μm に微粉碎した。得られた微粉末を合金粉末 T2 とする。

【0047】

上記粉末（合金粉末 T2）100 g をエタノール 100 g と混合した混濁液に超音波を印加しながら磁石体を 60 秒間浸した。引き上げた磁石は熱風にて直ちに乾燥した。この時、合金粉末 T2 は磁石の表面からの距離が平均 100 μm の空間を取り囲んでおり、その占有率は 25 容積%であった。

【0048】

合金粉末により覆われた磁石体に対し、Ar 雰囲気中 850 °C で 15 時間という条件で吸収処理を施し、更に 510 °C で 1 時間時効処理して急冷することで、本発明による磁石体 M2 を得た。更に粉末を存在させずに熱処理のみを施した磁石体 P2 も作製した。

【0049】

磁石体 M2 及び P2 の磁気特性を表 2 に示した。本発明による磁石体 M2 の保磁力には 167 kAm の増大が認められた。また、残留磁束密度の低下は 13 mT であった。

【0050】

【表 2】

		B_r [T]	H_{cj} [kAm ⁻¹]	$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]
実施例 2	M2	1.399	1297	378
比較例 2	P2	1.412	1130	385

【0051】

10

20

30

40

50

[実施例 3、比較例 3]

純度 99 質量%以上の Nd、Pr、Al、Fe メタルとフェロボロンを用いて Ar 雰囲気中で高周波溶解した後、銅製単ロールに注湯するストリップキャスト法により、Nd が 12.5 原子%、Pr が 1.5 原子%、Al が 0.5 原子%、B が 5.8 原子%、Fe が残部からなる薄板状の合金を得た。この合金に室温にて 0.11 MPa の水素ガスに曝して水素を吸蔵させた後、真空排気を行いながら 500 まで加熱して部分的に水素を放出させ、冷却してから篩にかけ、50 メッシュ以下の粗粉末とした。

【 0052 】

続いて、粗粉は高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、粉末の質量中位粒径 4.4 μm に微粉碎した。得られた混合微粉末を窒素雰囲気下 15 kOe の磁界中で配向させながら、約 1 ton/cm² の圧力で成型した。次いで、この成型体を Ar 雰囲気の焼結炉内に投入し、1,060 で 2 時間焼結して磁石ブロックを作製した。磁石ブロックはダイヤモンドカッターにより 50 x 50 x 厚み 8 mm 寸法に全面研削加工した後、アルカリ溶液、純水、硝酸、純水の順で洗浄・乾燥した。

【 0053 】

純度 99 質量%以上の Nd、Dy、Al、Fe、Co、Cu メタルとフェロボロンを用いて Ar 雰囲気中で高周波溶解した後、銅製単ロールに注湯するストリップキャスト法により、Nd が 10.0 原子%、Dy が 20.0 原子%、Al が 1.0 原子%、Cu が 1.0 原子%、B が 6.0 原子%、Fe が 15.0 原子%、Co が残部からなる薄板状の合金を得た。この合金に室温にて 0.11 MPa の水素ガスに曝して水素を吸蔵させた後、真空排気を行いながら 350 まで加熱して部分的に水素を放出させ、冷却してから篩にかけ、50 メッシュ以下の粗粉末とした。なお、水素含有量は原子比で合金 100 に対して 58、即ち 36.71 原子%であった。更に、この粗粉は高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、粉末の質量中位粒径 4.2 μm に微粉碎した。得られた微粉末を合金粉末 T3 とする。

【 0054 】

上記粉末（合金粉末 T3）100 g をイソプロピルアルコール 100 g と混合した混濁液に超音波を印加しながら磁石体を 60 秒間浸した。引き上げた磁石は熱風にて直ちに乾燥した。この時、合金粉末 T3 は磁石の表面からの距離が平均 65 μm の空間を取り囲んでおり、その占有率は 30 容積%であった。

【 0055 】

合金粉末により覆われた磁石体に対し、Ar 雰囲気中 850 で 12 時間という条件で吸収処理を施し、更に 535 で 1 時間時効処理して急冷することで、本発明による磁石体 M3 を得た。更に粉末を存在させずに熱処理のみを施した磁石体 P3 も作製した。

【 0056 】

磁石体 M3 及び P3 の磁気特性を表 3 に示した。本発明による磁石体 M3 の保磁力には 183 kAm の増大が認められた。また、残留磁束密度の低下は 13 mT であった。

【 0057 】

【表 3】

		B_r [T]	H_{cJ} [kAm ⁻¹]	$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]
実施例 3	M3	1.412	1225	386
比較例 3	P3	1.425	1042	394

【 0058 】

[実施例 4、比較例 4]

純度 99 質量%以上の Nd、Al、Fe メタルとフェロボロンを用いて Ar 雰囲気中で高周波溶解した後、銅製単ロールに注湯するストリップキャスト法により、Nd が 13.5 原子%、Al が 0.5 原子%、B が 6.0 原子%、Fe が残部からなる薄板状の合金を得た。この合金を室温にて 0.11 MPa の水素ガスに曝して水素を吸蔵させた後、真空排気を行いながら 500 まで加熱して部分的に水素を放出させ、冷却してから篩にかけ

、50メッシュ以下の粗粉末（合金粉末C）とした。

【0059】

これとは別に、純度99質量%以上のNd、Dy、Fe、Co、Al、Cuメタルとフェロボロンを用いてAr雰囲気中で高周波溶解した後、平型に鑄造して、Ndが20原子%、Dyが10原子%、Feが24原子%、Bが6原子%、Alが1原子%、Cuが2原子%、Coが残部からなるインゴットを得た。この合金は窒素雰囲気中、ジョークラッシャーとブラウンミルを用いて粉碎した後、篩にかけて、50メッシュ以下の粗粉末（合金粉末D）とした。

【0060】

上記2種の粉末を、質量分率で合金粉末C：合金粉末D = 90：10となるように秤量してから、Vミキサーにより30分間混合し、高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、粉末の質量中位粒径5.2 μ mの微粉末とした。得られた混合微粉末を窒素雰囲気下15kOeの磁界中で配向させながら、約1ton/cm²の圧力で成型した。次いで、この成型体をAr雰囲気の焼結炉内に投入し、1,060で2時間焼結して磁石ブロックを作製した。磁石ブロックはダイヤモンドカッターにより40×12×厚み4mm寸法に全面研削加工した後、アルカリ溶液、純水、硝酸、純水の順で洗浄・乾燥した。

10

【0061】

純度99質量%以上のNd、Dy、Al、Fe、Co、Cuメタルとフェロボロンを用いてAr雰囲気中で高周波溶解した後、銅製単ロールに注湯するストリップキャスト法により、Ndが10.0原子%、Dyが20.0原子%、Alが1.0原子%、Cuが1.0原子%、Bが6.0原子%、Feが15.0原子%、Coが残部からなる薄板状の合金を得た。この合金を窒素雰囲気中でディスクミルにより、50メッシュ以下の粗粉末とした。更に、この粗粉は高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、粉末の質量中位粒径8.4 μ mに微粉碎した。得られた微粉末を合金粉末T4とする。

20

【0062】

上記粉末（合金粉末T4）70gとフッ化ジスプロシウム30gをエタノール100gと混合した混濁液に超音波を印加しながら磁石体を60秒間浸した。なお、フッ化ジスプロシウム粉末の平均粒子径は2.4 μ mであった。引き上げた磁石は熱風にて直ちに乾燥した。この時、合金粉末T4は磁石の表面からの距離が平均215 μ mの空間を取り囲んでおり、その占有率は15容積%であった。

30

【0063】

合金粉末とフッ化ジスプロシウム粉により覆われた磁石体に対し、Ar雰囲気中825で10時間という条件で吸収処理を施し、更に500で1時間時効処理して急冷することで、本発明の磁石体M4を得た。更に粉末を存在させずに熱処理のみを施した磁石体P4も作製した。

【0064】

磁石体M4及びP4の磁気特性を表4に示した。本発明による磁石体M4は熱処理のみを施したP4の保磁力に対して294kAmの増大が認められた。また、残留磁束密度の低下は15mTであった。

【0065】

40

【表4】

		B_r [T]	H_{cj} [kAm ⁻¹]	$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]
実施例4	M4	1.397	1424	378
比較例4	P4	1.412	1130	386

【0066】

[実施例5～18、比較例5]

純度99質量%以上のNd、Al、Fe、Cuとフェロボロンを用いてAr雰囲気中で高周波溶解した後、銅製単ロールに注湯するストリップキャスト法により、Ndが14.5原子%、Alが0.5原子%、Cuが0.3原子%、Bが5.8原子%、Feが残部か

50

らなる薄板状の合金を得た。この合金に室温にて0.11MPaの水素ガスに曝して水素を吸蔵させた後、真空排気を行いながら500まで加熱して部分的に水素を放出させ、冷却してから篩にかけ、50メッシュ以下の粗粉末とした。

【0067】

続いて、粗粉は高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、粉末の質量中位粒径4.5 μ mに微粉碎した。得られた混合微粉末を窒素雰囲気下15kOeの磁界中で配向させながら、約1ton/cm²の圧力で成型した。次いで、この成型体をAr雰囲気の焼結炉内に投入し、1,060で2時間焼結して磁石ブロックを作製した。磁石ブロックはダイヤモンドカッターにより5×5×厚み2.5mm寸法に全面研削加工した後、アルカリ溶液、純水、クエン酸、純水の順で洗浄・乾燥した。

10

【0068】

純度99質量%以上のNd、Dy、Al、Fe、Co、Cu、Si、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wメタルとフェロボロンを用いてAr雰囲気中で高周波溶解した後、銅製単ロールに注湯するストリップキャスト法により、Ndが15.0原子%、Dyが15.0原子%、Alが1.0原子%、Cuが2.0原子%、Bが6.0原子%、E(Si、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W)が2.0原子%、Feが20.0原子%、Coが残部からなる薄板状の合金を得た。この合金を窒素雰囲気中でディスクミルにより、50メッシュ以下の粗粉末とした。更に、この粗粉は高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、粉末の質量中位粒径8.0~8.8 μ mに微粉碎した。得られた微粉末を合金粉末T5とする。

20

【0069】

上記粉末(合金粉末T5)100gをエタノール100gと混合した混濁液に超音波を印加しながら磁石体を60秒間浸した。引き上げた磁石は熱風にて直ちに乾燥した。この時、合金粉末T5は磁石の表面からの距離が平均83~97 μ mの空間を取り囲んでおり、その占有率は25~35容積%であった。

【0070】

合金粉末により覆われた磁石体に対し、Ar雰囲気中800で8時間という条件で吸収処理を施し、更に490~510で1時間時効処理して急冷することで、本発明による磁石体を得た。これらの磁石体を合金粉末における添加元素がE=Si、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wの順に磁石体M5-1~14と称する。比較のために熱処理のみを施した磁石体P5も作製した。

30

【0071】

磁石体M5-1~14及びP5の磁気特性を表5に示した。本発明による磁石体M5-1~14は熱処理のみを施したP5の保磁力に対して170kAm以上の増大が認められた。また、残留磁束密度の低下は33mT以下であった。

【0072】

【表 5】

		B_r [T]	H_{cj} [kAm ⁻¹]	$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]
実施例5	M5-1	1.400	1194	379
実施例6	M5-2	1.388	1180	373
実施例7	M5-3	1.390	1210	373
実施例8	M5-4	1.389	1238	373
実施例9	M5-5	1.382	1165	369
実施例10	M5-6	1.380	1179	369
実施例11	M5-7	1.378	1290	368
実施例12	M5-8	1.398	1206	378
実施例13	M5-9	1.400	1177	379
実施例14	M5-10	1.387	1186	372
実施例15	M5-11	1.372	1202	365
実施例16	M5-12	1.382	1178	369
実施例17	M5-13	1.372	1174	364
実施例18	M5-14	1.378	1183	367
比較例5	P5	1.405	995	383

10

【0073】

[実施例19~22]

実施例1におけるM1(50×20×厚み2mm寸法)に対して、0.5Nの硝酸を用いて2分間洗浄した後、純水で濯ぎ、直ちに熱風で乾燥させた。この本発明による磁石体をM6と称する。また、これとは別に、M1の50×20の面に対して平面研削機により研削加工を施して、50×20×厚み1.6mm寸法の磁石体を得た。この本発明による磁石体をM7と称する。M7に対して、更にエポキシ塗装、あるいは電気銅/ニッケルメッキを施し、これらの本発明による磁石体をそれぞれM8、M9と称する。M6~9の磁気特性を表6に示した。いずれの磁石体においても高い磁気特性を示していることがわかる。

20

30

【0074】

【表 6】

		B_r [T]	H_{cj} [kAm ⁻¹]	$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]
実施例19	M6	1.395	1180	376
実施例20	M7	1.385	1178	370
実施例21	M8	1.387	1176	371
実施例22	M9	1.385	1179	371

40

フロントページの続き

(72)発明者 美濃輪 武久

福井県越前市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内

(72)発明者 廣田 晃一

福井県越前市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内

審査官 山田 正文

(56)参考文献 特開2005-294558(JP,A)

特開昭62-188745(JP,A)

特開2005-139554(JP,A)

特開2006-049865(JP,A)

国際公開第2006/112403(WO,A1)

特許第4450239(JP,B2)

Hajime Nakamura, Koichi Hirota, Masanobu Shima, Takehisa Minowa, and Masakatsu Honshima, Magnetic Properties of extremely Small Nd-Fe-B Sintered Magnets, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, 米国, IEEE, 2005年10月, VOL.41, NO.10, p.3844-3846

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01F 41/02

H01F 1/053

H01F 1/08

H01F 7/02

B22F