

(21)申請案號：100111411

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 31 日

(51)Int. Cl. : **H01F1/057 (2006.01)**
H01F1/08 (2006.01)

H01F41/02 (2006.01)

(30)優先權：2010/03/31 日本

2010-084094

(71)申請人：日東電工股份有限公司 (日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：尾關出光 OZEKI, IZUMI (JP)；久米克也 KUME, KATSUYA (JP)；平野敬祐
HIRANO, KEISUKE (JP)；大牟禮智弘 OMURE, TOMOHIRO (JP)；太白啟介
TAIHAKU, KEISUKE (JP)；尾崎孝志 OZAKI, TAKASHI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：8 共 33 頁

(54)名稱

永久磁石及永久磁石之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種即便於使用濕式粉碎之情形時，亦可在燒結之前預先減少磁石粒子所含之碳量，於燒結後之磁石之主相與晶界相之間不會產生空隙，又，可緻密地燒結磁石整體之永久磁石及永久磁石之製造方法。將已粗粉碎之磁石粉末於有機溶劑中藉由珠磨機進行粉碎，其後，於氫氣環境下以 200℃~900℃ 將已壓粉成形之成形體保持數小時，藉此進行氫中預燒處理。繼而，進行煅燒，藉此製造永久磁石 1。

1.粗粉碎

2.微粉碎

3.壓粉成形・磁場定向

1：永久磁石

31：粗粉碎磁石粉末

42：漿料

43：磁石粉末

50：成形裝置

51：鑄模

52：下衝頭

53：上衝頭

54：模腔

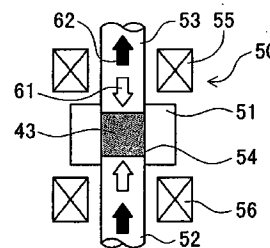
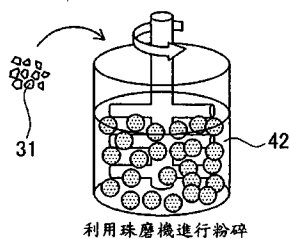
55：磁場產生線圈

56：磁場產生線圈

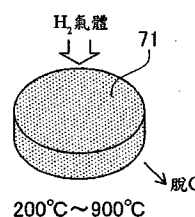
61：箭頭

62：箭頭

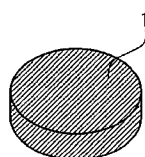
71：成形體



4.氫中預燒處理



5.燒結



(21)申請案號：100111411

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 31 日

(51)Int. Cl. : **H01F1/057 (2006.01)**
H01F1/08 (2006.01)

H01F41/02 (2006.01)

(30)優先權：2010/03/31 日本

2010-084094

(71)申請人：日東電工股份有限公司 (日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：尾關出光 OZEKI, IZUMI (JP)；久米克也 KUME, KATSUYA (JP)；平野敬祐
HIRANO, KEISUKE (JP)；大牟禮智弘 OMURE, TOMOHIRO (JP)；太白啟介
TAIHAKU, KEISUKE (JP)；尾崎孝志 OZAKI, TAKASHI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：8 共 33 頁

(54)名稱

永久磁石及永久磁石之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種即便於使用濕式粉碎之情形時，亦可在燒結之前預先減少磁石粒子所含之碳量，於燒結後之磁石之主相與晶界相之間不會產生空隙，又，可緻密地燒結磁石整體之永久磁石及永久磁石之製造方法。將已粗粉碎之磁石粉末於有機溶劑中藉由珠磨機進行粉碎，其後，於氫氣環境下以 200°C~900°C 將已壓粉成形之成形體保持數小時，藉此進行氫中預燒處理。繼而，進行煅燒，藉此製造永久磁石 1。

1.粗粉碎

2.微粉碎

3.壓粉成形・磁場定向

1：永久磁石

31：粗粉碎磁石粉末

42：漿料

43：磁石粉末

50：成形裝置

51：鑄模

52：下衝頭

53：上衝頭

54：模腔

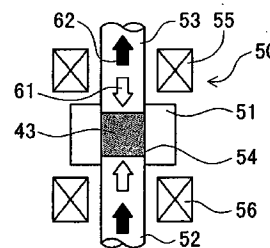
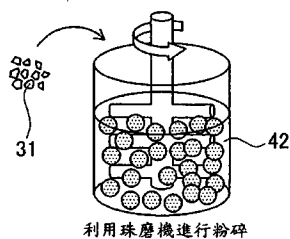
55：磁場產生線圈

56：磁場產生線圈

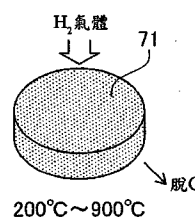
61：箭頭

62：箭頭

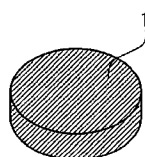
71：成形體



4.氫中預燒處理



5.燒結



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種永久磁石及永久磁石之製造方法。

【先前技術】

近年來，對於油電混合車或硬碟驅動器等中使用之永久磁石電動機而言，要求小型輕量化、高輸出化及高效率化。而且，於上述永久磁石電動機實現小型輕量化、高輸出化及高效率化時，對埋設於永久磁石電動機中之永久磁石而言，要求磁特性之進一步提高。再者，作為永久磁石，有鐵氧體磁石、Sm-Co系磁石、Nd-Fe-B系磁石、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 系磁石等，尤其係殘留磁通密度較高之Nd-Fe-B系磁石適於作為永久磁石電動機用之永久磁石。

於此，作為永久磁石之製造方法，通常係使用粉末燒結法。於此，粉末燒結法係首先將原材料進行粗粉碎，並利用噴射磨機(乾式粉碎)或濕式珠磨機(濕式粉碎)製造已微粉碎之磁石粉末。其後，將該磁石粉末放入模具，一面自外部施加磁場，一面擠壓成形為所需之形狀。繼而，將成形為所需形狀之固形狀之磁石粉末以特定溫度(例如Nd-Fe-B系磁石為 $800^\circ\text{C} \sim 1150^\circ\text{C}$)進行燒結，藉此製造永久磁石。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開第3298219號公報(第4頁、第5頁)

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

又，眾所周知對於永久磁石之磁特性而言，由於磁石之磁特性係根據單磁疇微粒子理論而導出，故若使燒結體之晶體粒徑變微小，則基本上會提高磁性能。而且，為了使燒結體之晶體粒徑變微小，需要使燒結前之磁石原料之粒徑亦微小。

於此，作為粉碎磁石原料時使用之粉碎方法之一的濕式珠磨粉碎係於容器中填充珠粒(介質)並使其旋轉，添加將原料混合至溶劑而成之漿料，將原料碾碎而使其粉碎之方法。繼而，藉由進行濕式珠磨粉碎，可將磁石原料粉碎至微小之粒徑範圍(例如 $0.1\ \mu\text{m}\sim 5.0\ \mu\text{m}$)為止。

然而，於如上述濕式珠磨粉碎般之濕式粉碎中，作為混入磁石原料之溶劑，使用甲苯、環己烷、乙酸乙酯、甲醇等有機溶劑。因此，即便於粉碎後進行真空乾燥等而使有機溶劑揮發，亦會使C含有物殘留於磁石內。而且，因Nd與碳之反應性非常高，故而若燒結步驟中C含有物殘留到高溫為止，則會形成碳化物。其結果，存在因所形成之碳化物而於燒結後之磁石之主相與晶界相之間產生空隙，無法緻密地燒結磁石整體，使得磁性能顯著下降的問題。又，即便於未產生空隙之情形時，亦存在因所形成之碳化物而於燒結後之磁石之主相內析出 αFe ，使得磁石特性大幅下降之問題。

本發明係為解決上述先前之問題點開發而成者，其目的在於提供一種永久磁石及永久磁石之製造方法，將濕式粉

碎中混入有有機溶劑之磁石粉末在燒結之前於氫氣環境下進行預燒，藉此可預先減少磁石粒子所含之碳量，其結果，於燒結後之磁石之主相與晶界相之間不會產生空隙，又，可緻密地燒結磁石整體。

[解決問題之技術手段]

為達成上述目的，本發明之永久磁石之特徵在於其係藉由如下步驟製造而成：將磁石原料於有機溶劑中進行濕式粉碎而獲得磁石粉末；藉由將上述磁石粉末成形而形成成形體；將上述成形體於氫氣環境下進行預燒而獲得預燒體；以及對上述預燒體進行燒結。

又，本發明之永久磁石之特徵在於其係藉由如下步驟製造而成：將磁石原料於有機溶劑中進行濕式粉碎而獲得磁石粉末；將上述磁石粉末於氫氣環境下進行預燒而獲得預燒體；藉由將上述預燒體成形而形成成形體；以及對上述成形體進行燒結。

又，本發明之永久磁石之特徵在於，燒結後所殘存之碳量為0.1 wt%以下。

又，本發明之永久磁石之製造方法之特徵在於包含如下步驟：將磁石原料於有機溶劑中進行濕式粉碎而獲得磁石粉末；藉由將上述磁石粉末成形而形成成形體；將上述成形體於氫氣環境下進行預燒而獲得預燒體；以及對上述預燒體進行燒結。

進而，本發明之永久磁石之製造方法之特徵在於包含如下步驟：將磁石原料於有機溶劑中進行濕式粉碎而獲得磁

石粉末；將上述磁石粉末於氫氣環境下進行預燒而獲得預燒體；藉由將上述預燒體成形而形成成形體；以及對上述成形體進行燒結。

[發明之效果]

根據具有上述構成之本發明之永久磁石，將作為永久磁石之製造步驟之濕式粉碎中混入有有機溶劑之磁石粉末之成形體在燒結之前於氫氣環境下進行預燒，藉此可預先減少磁石粒子所含之碳量。其結果，於燒結後之磁石之主相與晶界相之間不會產生空隙，又，可緻密地燒結磁石整體，且可防止保磁力下降。又，於燒結後之磁石之主相內不會析出很多 αFe ，不會大幅度降低磁石特性。

又，根據本發明之永久磁石，將作為永久磁石之製造步驟之濕式粉碎中混入有有機溶劑之磁石粉末在燒結之前於氫氣環境下進行預燒，藉此可預先減少磁石粒子所含之碳量。其結果，於燒結後之磁石之主相與晶界相之間不會產生空隙，又，可緻密地燒結磁石整體，且可防止保磁力下降。又，於燒結後之磁石之主相內不會析出很多 αFe ，不會大幅度降低磁石特性。

進而，由於對粉末狀之磁石粒子進行預燒，因此與對成形後之磁石粒子進行預燒之情形相比，對於磁石粒子整體而言可更容易進行有機化合物之熱分解。即，可更確實地減少預燒體中之碳量。

又，根據本發明之永久磁石，由於燒結後所殘存之碳量為0.1 wt%以下，因此於磁石之主相與晶界相之間不會產生

空隙，又，可設為緻密地燒結磁石整體之狀態，且可防止殘留磁通密度下降。又，於燒結後之磁石之主相內不會析出很多 αFe ，不會大幅度降低磁石特性。

又，根據本發明之永久磁石之製造方法，將濕式粉碎中混入有有機溶劑之磁石粉末之成形體在燒結之前於氫氣環境下進行預燒，藉此可預先減少磁石粒子所含之碳量。其結果，於燒結後之磁石之主相與晶界相之間不會產生空隙，又，可緻密地燒結磁石整體，且可防止保磁力下降。又，於燒結後之磁石之主相內不會析出很多 αFe ，不會大幅度降低磁石特性。

進而，根據本發明之永久磁石之製造方法，將濕式粉碎中混入有有機溶劑之磁石粉末在燒結之前於氫氣環境下進行預燒，藉此可預先減少磁石粒子所含之碳量。其結果，於燒結後之磁石之主相與晶界相之間不會產生空隙，又，可緻密地燒結磁石整體，且可防止保磁力下降。又，於燒結後之磁石之主相內不會析出很多 αFe ，不會大幅度降低磁石特性。

進而，由於對粉末狀之磁石粒子進行預燒，因此與對成形後之磁石粒子進行預燒之情形相比，對於磁石粒子整體而言可更容易進行有機化合物之熱分解。即，可更確實地減少預燒體中之碳量。

【實施方式】

以下，關於本發明之永久磁石及永久磁石之製造方法經具體化之實施形態，下面參照圖式而進行詳細說明。

[永久磁石之構成]

首先，對本發明之永久磁石1之構成進行說明。圖1係表示本發明之永久磁石1之整體圖。再者，圖1所示之永久磁石1具有圓柱形狀，但永久磁石1之形狀係根據成形時使用之模腔之形狀而產生變化。

作為本發明之永久磁石1，例如使用Nd-Fe-B系磁石。又，如圖2所示，永久磁石1係作為有助於磁化作用之磁性相之主相11與非磁性且稀土類元素濃縮而成之低熔點之富Nd相12共存之合金。圖2係將構成永久磁石1之Nd磁石粒子放大表示之圖。

於此，主相11成為作為化學計量組成之 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 金屬間化合物相(Fe之一部分亦可被Co取代)佔較高之體積比例之狀態。另一方面，富Nd相12包含較相同之作為化學計量組成之 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Fe之一部分亦可被Co取代)相比Nd之組成比率更多之金屬間化合物相(例如， $\text{Nd}_{2.0\sim 3.0}\text{Fe}_{14}\text{B}$ 金屬間化合物相)。又，於富Nd相12中，為提高磁特性，亦可少量含有Dy、Tb、Co、Cu、Al、Si等其他元素。

而且，於永久磁石1中，富Nd相12承擔如下所述之作用。

(1)熔點較低(約 600°C)，燒結時成為液相，有助於磁石之高密度化、即磁化之提高。(2)消除晶界之凹凸，減少逆磁疇之新產生點(new creation site)而提高保磁力。(3)將主相磁性絕緣並增加保磁力。

因此，若燒結後之永久磁石1中之富Nd相12之分散狀態不良，則會導致局部燒結不良、磁性之下降，故而於燒結後

之永久磁石1中均勻地分散有富Nd相12將變得重要。

又，作為Nd-Fe-B系磁石之製造中產生之問題，可列舉已燒結之合金中生成 αFe 之情況。作為原因，可列舉於使用包含基於化學計量組成之含量之磁石原料合金而製造永久磁石之情形時，製造過程中稀土類元素與氧或碳結合，導致稀土類元素相對化學計量組成不夠之狀態。於此， αFe 係具有變形能且未被粉碎而殘存於粉碎機中，故而不僅降低粉碎合金時之粉碎效率，而且亦對粉碎前後之組成變動、粒度分佈造成影響。進而，若 αFe 在燒結後亦殘存於磁石中，則會導致磁石之磁特性之下降。

而且，上述永久磁石1中之含有Nd之全稀土類元素之含量較理想的是較基於上述化學計量組成之含量(26.7 wt%)多0.1 wt%~10.0 wt%、更佳多0.1 wt%~5.0 wt%之範圍內。具體而言，將各成分之含量設為如下，即，Nd：25~37 wt%，B：1~2 wt%，Fe(電解鐵)：60~75 wt%。將永久磁石1中之稀土類元素之含量設為上述範圍，藉此可使富Nd相12均勻地分散至燒結後之永久磁石1中。又，即便製造過程中稀土類元素與氧或碳結合，亦不會使稀土類元素相對化學計量組成不夠，可抑制燒結後之永久磁石1中生成 αFe 。

再者，於永久磁石1中之稀土類元素之含量少於上述範圍之情形時，難以形成富Nd相12。又，無法充分抑制 αFe 之生成。另一方面，於永久磁石1中之稀土類元素之組成多於上述範圍之情形時，保磁力之增加停滯，且導致殘留磁通密度下降，故不實用。

又，於本發明中，於將磁石原料粉碎成微小粒徑之磁石粉末時，進行將透入至有機溶劑中之磁石原料於有機溶劑中進行粉碎之所謂濕式粉碎。然而，若將磁石原料於有機溶劑中進行濕式粉碎，則即便藉由隨後進行真空乾燥等而使有機溶劑揮發，亦會使有機溶劑等有機化合物殘留於磁石內。而且，因Nd與碳之反應性非常高，故而若燒結步驟中C含有物殘留到高溫為止，則會形成碳化物。其結果，存在因所形成之碳化物而於燒結後之磁石之主相與晶界相(富Nd相)之間產生空隙，無法緻密地燒結磁石整體，使得磁性能顯著下降的問題。然而，於本發明中，在燒結之前進行下述氫預燒處理，藉此可預先減少磁石粒子所含之碳量。

又，較理想的是將主相11之晶體粒徑設為 $0.1\ \mu\text{m}\sim 5.0\ \mu\text{m}$ 。再者，主相11與富Nd相12之構成係可藉由例如SEM(Scanning Electron Microscope，掃描式電子顯微鏡)或TEM(Transmission Electron Microscope，穿透式電子顯微鏡)或三維原子探針法(3D Atom Probe method)而確認。

又，若富Nd相12中含有Dy或Tb，則Dy或Tb抑制晶界之逆磁疇之生成，藉此可提高保磁力。

[永久磁石之製造方法1]

其次，對本發明之永久磁石1之第1製造方法，使用圖3進行說明。圖3係表示本發明之永久磁石1之第1製造方法中之製造步驟之說明圖。

首先，製造包含特定分率之Nd-Fe-B(例如Nd: 32.7 wt%，

Fe(電解鐵): 65.96 wt%, B: 1.34 wt%)之鑄錠。其後, 藉由搗碎機或粉碎機等而將鑄錠粗粉碎成200 μm 左右之大小。或者, 溶解鑄錠, 利用薄片連鑄法(Strip Casting Method)製作薄片, 利用氫壓碎法進行粗粉化。藉此, 獲得粗粉碎磁石粉末31。

接著, 藉由利用珠磨機之濕式法而將粗粉碎磁石粉末31微粉碎成特定範圍之粒徑(例如0.1 μm ~5.0 μm), 並且將磁石粉末分散至溶劑中, 從而製作漿料42。再者, 於濕式粉碎時, 相對於磁石粉末0.5 kg, 使用甲苯4 kg作為溶劑。

再者, 詳細的分散條件為如下。

- 分散裝置: 珠磨機
- 分散介質: 氧化鋇珠粒

又, 粉碎時使用之溶劑係有機溶劑, 但對於溶劑之種類並無特別限制, 可使用異丙醇、乙醇、甲醇等醇類, 乙酸乙酯等酯類, 戊烷、己烷等低級烴類, 苯、甲苯、二甲苯等芳香族類, 酮類, 彼等之混合物等。

其後, 將所生成之漿料42於成形之前藉由真空乾燥等事前進行乾燥, 取出已乾燥之磁石粉末43。其後, 藉由成形裝置50而將已乾燥之磁石粉末壓粉成形為特定形狀。再者, 於壓粉成形時, 存在將上述已乾燥之微粉末填充至模腔之乾式法、以及未將漿料42乾燥而填充至模腔之濕式法, 於本發明中, 例示使用乾式法之情形。又, 亦可使有機溶劑於成形後之煅燒階段揮發。

如圖3所示, 成形裝置50包括圓筒狀之鑄模51、相對於鑄

模51沿上下方向滑動之下衝頭52、以及相對於相同之鑄模51沿上下方向滑動之上衝頭53，由該等包圍之空間構成模腔54。

又，於成形裝置50中，將一對磁場產生線圈55、56配置於模腔54之上下位置，對填充至模腔54之磁石粉末43施加磁力線。將需施加之磁場設為例如1 MA/m。

繼而，於進行壓粉成形時，首先將已乾燥之磁石粉末43填充至模腔54。其後，驅動下衝頭52及上衝頭53，對填充至模腔54之磁石粉末43沿箭頭61方向施加壓力而使其成形。又，於加壓之同時，對填充至模腔54之磁石粉末43，藉由磁場產生線圈55、56沿與加壓方向平行之箭頭62方向施加脈衝磁場。藉此，沿所需之方向定向磁場。再者，定向磁場之方向係必須考慮對由磁石粉末43成形之永久磁石1要求之磁場方向而決定。

又，於使用濕式法之情形時，亦可一面對模腔54施加磁場，一面注入漿料，於注入途中或注入結束後，施加較最初磁場更強之磁場而進行濕式成形。又，亦可以使施加方向垂直於加壓方向之方式，配置磁場產生線圈55、56。

其次，於氫氣環境下以200℃~900℃、更佳為以400℃~900℃(例如600℃)將藉由壓粉成形所成形之成形體71保持數小時(例如5小時)，藉此進行氫中預燒處理。將預燒中之氫供給量設為5 L/min。於該氫中預燒處理中，進行使殘存之有機化合物熱分解而減少預燒體中之碳量之所謂脫碳(decarbonizing)。又，氫中預燒處理係於使預燒體中之

碳量未達0.1 wt%、更佳為未達0.05 wt%之條件下進行。藉此，藉由隨後之燒結處理而可緻密地燒結永久磁石1整體，不會降低殘留磁通密度或保磁力。

於此，存在藉由上述氫中預燒處理進行預燒之成形體71中存在 NdH_3 而容易與氧結合之問題，但於第1製造方法中，成形體71係於氫預燒後不與外部氣體相接觸地移至下述煅燒，故而不需要脫氫步驟。於煅燒中，脫去成形體中之氫。

接著，進行將藉由氫中預燒處理進行預燒之成形體71進行燒結之燒結處理。再者，作為成形體71之燒結方法，除一般之真空燒結以外，亦可利用將成形體71加壓之狀態下進行燒結之加壓燒結等。例如，於利用真空燒結進行燒結之情形時，以特定之升溫速度升溫至 $800^{\circ}\text{C} \sim 1080^{\circ}\text{C}$ 左右為止，並保持2小時左右。此期間成為真空煅燒，但真空度較佳設為 10^{-4} Torr以下。其後進行冷卻，並再次以 $600^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 進行熱處理2小時。繼而，燒結之結果，製造永久磁石1。

另一方面，作為加壓燒結，例如有熱壓燒結、熱均壓(HIP, Hot Isostatic Pressing)燒結、超高壓合成燒結、氣體加壓燒結、放電等離子(SPS, Spark Plasma Sintering)燒結等。其中，為抑制燒結時之磁石粒子之晶粒成長並且抑制燒結後之磁石中產生之翹曲，較佳為利用沿單軸方向加壓之單軸加壓燒結且藉由通電燒結進行燒結之SPS燒結。再者，於利用SPS燒結進行燒結之情形時，較佳為將加壓值設為30 MPa，於數Pa以下之真空氣體環境下以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 上升

至940℃為止，其後保持5分鐘。其後進行冷卻，並再次以600℃~1000℃進行熱處理2小時。繼而，燒結之結果，製造永久磁石1。

[永久磁石之製造方法2]

其次，對本發明之永久磁石1之其他製造方法即第2製造方法，使用圖4進行說明。圖4係表示本發明之永久磁石1之第2製造方法中之製造步驟之說明圖。

再者，直至生成漿料42為止之步驟係與使用圖3既已說明之第1製造方法中之製造步驟相同，因此省略說明。

首先，將所生成之漿料42於成形之前藉由真空乾燥等事前進行乾燥，取出已乾燥之磁石粉末43。其後，於氫氣環境下以200℃~900℃、更佳為以400℃~900℃(例如600℃)將已乾燥之磁石粉末43保持數小時(例如5小時)，藉此進行氫中預燒處理。將預燒中之氫供給量設為5 L/min。於該氫中預燒處理中，進行使殘存之有機化合物熱分解而減少預燒體中之碳量之所謂脫碳。又，氫中預燒處理係於使預燒體中之碳量未達0.1 wt%、更佳為未達0.05 wt%之條件下進行。藉此，藉由隨後之燒結處理而可緻密地燒結永久磁石1整體，不會降低殘留磁通密度或保磁力。

其次，於真空氣體環境下以200℃~600℃、更佳為以400℃~600℃1~3小時保持藉由氫中預燒處理進行預燒之粉末狀之預燒體82，藉此進行脫氫處理。再者，作為真空度，較佳設為0.1 Torr以下。

於此，存在於藉由上述氫中預燒處理進行預燒之預燒體

82中存在 NdH_3 而容易與氧結合之問題。

圖5係將進行氫中預燒處理之Nd磁石粉末及未進行氫中預燒處理之Nd磁石粉末分別暴露於氧濃度7 ppm及氧濃度66 ppm之氣體環境時，表示相對於暴露時間之磁石粉末內之氧量的圖。如圖5所示，若將進行氫中預燒處理之磁石粉末放置於高氧濃度66 ppm之氣體環境，則以約1000 sec磁石粉末內之氧量自0.4%上升至0.8%為止。又，即便放置於低氧濃度7 ppm之氣體環境，亦以約5000 sec磁石粉末內之氧量自0.4%相同地上升至0.8%為止。繼而，若Nd與氧結合，則成為殘留磁通密度或保磁力下降之原因。

因此，於上述脫氫處理中，將藉由氫中預燒處理所生成之預燒體82中之 NdH_3 (活性度大)階段性地變成 NdH_3 (活性度大) $\rightarrow$ NdH_2 (活性度小)，藉此降低藉由氫中預燒處理而活化之預燒體82之活性度。藉此，即便於將藉由氫中預燒處理進行預燒之預燒體82於隨後移動到大氣中之情形時，亦可防止Nd與氧結合，且不會降低殘留磁通密度或保磁力。

其後，藉由成形裝置50而將進行脫氫處理之粉末狀之預燒體82壓粉成形為特定形狀。由於成形裝置50之詳細情況與使用圖3既已說明之第1製造方法中之製造步驟相同，因此省略說明。

其後，進行將已成形之預燒體82進行燒結之燒結處理。再者，燒結處理係與上述第1製造方法相同地，藉由真空燒結或加壓燒結等進行。由於燒結條件之詳細內容與既已說明之第1製造方法中之製造步驟相同，因此省略說明。繼

而，燒結之結果，製造永久磁石1。

再者，於上述第2製造方法中，由於對粉末狀之磁石粒子進行氫中預燒處理，因此與對成形後之磁石粒子進行氫中預燒處理之上述第1製造方法相比，具有對於殘存之磁石粒子整體而言可更容易進行有機化合物之熱分解之優點。即，與上述第1製造方法相比，可更確實地減少預燒體中之碳量。

另一方面，於第1製造方法中，成形體71係於氫預燒後不與外部氣體相接觸地移至煅燒，故而不需要脫氫步驟。因此，與上述第2製造方法相比，可使製造步驟簡化。其中，於上述第2製造方法中，亦於氫預燒後不與外部氣體相接觸地進行煅燒之情形時，不需要脫氫步驟。

[實施例]

以下，對本發明之實施例，一面與比較例進行比較，一面進行說明。

(實施例)

實施例之釹磁石粉末之合金組成係較基於化學計量組成之分率(Nd: 26.7 wt%, Fe(電解鐵): 72.3 wt%, B: 1.0 wt%)相比更提高Nd之比率，例如以wt%計設為Nd/Fe/B=32.7/65.96/1.34。又，作為進行濕式粉碎時之有機溶劑，使用甲苯。又，預燒處理係藉由於氫氣環境下以600℃將成形前之磁石粉末保持5小時而進行。繼而，將預燒中之氫供給量設為5 L/min。又，已成形之預燒體之燒結係藉由SPS燒結而進行。再者，將其他步驟設為與上述[永久磁石

之製造方法2]相同之步驟。

(比較例)

作為進行濕式粉碎時之有機溶劑，使用甲苯。又，對濕式粉碎後之磁石粉末未進行氫中預燒處理而成形。繼而，對已成形之磁石粉末藉由SPS燒結進行燒結。其他條件係與實施例相同。

(實施例與比較例之殘碳量之比較討論)

圖6係分別表示實施例與比較例之永久磁石之永久磁石中殘存碳量[wt%]之圖。

如圖6所示，可知實施例係與比較例相比可大幅度減少殘存於磁石粒子中之碳量。尤其是，於實施例中，可將殘存於磁石粒子中之碳量設為0.05 wt%以下。

又，若將實施例與比較例進行比較，則可知儘管使用相同之有機溶劑進行濕式粉碎，但進行氫中預燒處理之情形係與未進行氫中預燒處理之情形相比，可大幅度減少磁石粒子中之碳量。即，可知能夠進行藉由氫中預燒處理而使有機化合物熱分解，從而減少預燒體中之碳量的所謂脫碳。作為其結果，可防止磁石整體之緻密燒結或保磁力之下降。

(實施例之永久磁石中之藉由XMA(X-ray MicroAnalyzer, X射線微量分析儀)之表面分析結果討論)

對實施例與比較例之永久磁石，利用XMA進行表面分析。圖7係表示實施例之永久磁石之燒結後之SEM照片及晶界相之元素分析結果之圖。圖8係表示比較例之永久磁石之

燒結後之SEM照片及晶界相之元素分析結果之圖。

又，若將實施例與比較例之各SEM照片進行比較，則於殘留碳量為固定量以下(例如0.1 wt%以下)之實施例中，基本上由釹磁石之主相($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$)91及看作白色斑點狀之晶界相92形成有燒結後之永久磁石。又，雖然少量，但亦形成有 αFe 相。與此相對，於較實施例相比殘留碳量更多之比較例中，除主相91及晶界相92以外，形成有複數個看作黑色帶狀之 αFe 相93。於此， αFe 係由於燒結時殘留之碳化物所產生者。即，因Nd與C之反應性非常高，故而如比較例般，若燒結步驟中有機化合物中之C含有物殘留到高溫為止，則形成碳化物。其結果，由於所形成之碳化物而於燒結後之磁石之主相內析出 αFe ，大幅度降低磁石特性。

另一方面，於實施例中，如上所述進行氫中預燒處理，藉此可使有機化合物熱分解而預先燒去(減少碳量)所含之碳。尤其是，將預燒時之溫度設為 $200^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ 、更佳為設為 $400^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ ，藉此可燒去必要量以上之所含碳，可使燒結後殘存於磁石內之碳量未達0.1 wt%、更佳為未達0.05 wt%。繼而，於殘存於磁石內之碳量未達0.1 wt%之實施例中，於燒結步驟中幾乎不會形成有碳化物，不存在如比較例般形成複數個 αFe 相93之虞。其結果，如圖7所示，可藉由燒結處理緻密地燒結永久磁石1整體。又，於燒結後之磁石之主相內不會析出很多 αFe ，不會大幅度降低磁石特性。

再者，若未添加醇鹽而進行濕式珠磨，並未進行氫預燒而進行燒結，則殘存碳係於使用甲苯作為溶劑之情形時成

為12000 ppm，於使用環己烷作為溶劑之情形時成為31000 ppm。另一方面，若進行氫預燒，則於使用甲苯或環己烷之情形時，均可將殘存碳量降低至300 ppm左右。

再者，於上述實施例及比較例中，使用[永久磁石之製造方法2]之步驟中製造之永久磁石，但於使用[永久磁石之製造方法1]之步驟中製造之永久磁石之情形時，亦可獲得相同之結果。

如上說明般，於本實施形態之永久磁石1及永久磁石1之製造方法中，將已粗粉碎之磁石粉末於溶劑中藉由珠磨機進行粉碎，其後，於氫氣環境下以200℃~900℃將已壓粉成形之成形體保持數小時，藉此進行氫中預燒處理。接著，以800℃~1180℃進行煅燒，藉此製造永久磁石1。藉此，即便於使用有機溶劑而將磁石原料進行濕式粉碎之情形時，亦可在燒結之前使殘存之有機化合物熱分解而預先燒去(減少碳量)磁石粒子所含之碳，故而燒結步驟中幾乎不會形成有碳化物。其結果，於燒結後之磁石之主相與晶界相之間不會產生空隙，又，可緻密地燒結磁石整體，且可防止保磁力下降。又，於燒結後之磁石之主相內不會析出很多 αFe ，不會大幅度降低磁石特性。

進而，將成形體或磁石粉末進行預燒之步驟係藉由於尤佳為200℃~900℃、更佳為400℃~900℃之溫度範圍內將成形體保持特定時間而進行，因此可燒去必要量以上之磁石粒子中之所含碳。

其結果，燒結後殘存於磁石之碳量成為0.1 wt%以下、更

佳為成為0.05 wt%以下，因此於磁石之主相與晶界相之間不會產生空隙，又，可設為緻密地燒結磁石整體之狀態，且可防止殘留磁通密度下降。

又，尤其是第2製造方法中，由於對粉末狀之磁石粒子進行預燒，因此與對成形後之磁石粒子進行預燒之情形相比，對於磁石粒子整體而言可更容易進行殘存之有機化合物之熱分解。即，可更確實地減少預燒體中之碳量。又，於預燒處理後進行脫氫處理，藉此可降低藉由預燒處理而活化之預燒體之活性度。藉此，防止隨後磁石粒子與氧結合，且不會降低殘留磁通密度或保磁力。

再者，當然本發明並不限定於上述實施例，於不脫離本發明之主旨之範圍內可進行各種改良、變形。

又，磁石粉末之粉碎條件、混煉條件、預燒條件、脫氫條件、燒結條件等並不限定於上述實施例所揭示之條件。

又，關於脫氫步驟，亦可省略。

再者，於上述實施例中，作為將磁石粉末進行濕式粉碎之手段，使用濕式珠磨機，但亦可使用其他濕式粉碎方式。例如，亦可使用Nanomizer等。

【圖式簡單說明】

圖1係表示本發明之永久磁石之整體圖；

圖2係將本發明之永久磁石之晶界附近放大表示之模式圖；

圖3係表示本發明之永久磁石之第1製造方法中之製造步驟之說明圖；

圖4係表示本發明之永久磁石之第2製造方法中之製造步驟之說明圖；

圖5係表示進行氫中預燒處理之情形與未進行之情形時之氧量變化之圖；

圖6係表示實施例與比較例之永久磁石之永久磁石中之殘存碳量之圖；

圖7係表示實施例之永久磁石之燒結後之SEM照片及主相與晶界相之元素分析結果之圖；及

圖8係表示比較例之永久磁石之燒結後之SEM照片及主相與晶界相之元素分析結果之圖。

【主要元件符號說明】

1	永久磁石
11	主相
12	富Nd相
31	粗粉碎磁石粉末
42	漿料
43	磁石粉末
50	成形裝置
51	鑄模
52	下衝頭
53	上衝頭
54	模腔
55、56	磁場產生線圈
61、62	箭頭

71	成形體
82	預燒體
91	主相
92	晶界相
93	α Fe相
D	粒徑
d	厚度

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： | **00111411**

※ 申請日： 100.3.31

※IPC 分類： H01F 1/057
H01F 41/02
H01F 1/08

一、發明名稱：(中文/英文)

永久磁石及永久磁石之製造方法

二、中文發明摘要：

本發明提供一種即便於使用濕式粉碎之情形時，亦可在燒結之前預先減少磁石粒子所含之碳量，於燒結後之磁石之主相與晶界相之間不會產生空隙，又，可緻密地燒結磁石整體之永久磁石及永久磁石之製造方法。將已粗粉碎之磁石粉末於有機溶劑中藉由珠磨機進行粉碎，其後，於氫氣環境下以200℃~900℃將已壓粉成形之成形體保持數小時，藉此進行氫中預燒處理。繼而，進行煅燒，藉此製造永久磁石1。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種永久磁石，其特徵在於其係藉由如下步驟製造而成：
將磁石原料於有機溶劑中進行濕式粉碎而獲得磁石粉末；
藉由將上述磁石粉末成形而形成成形體；
將上述成形體於氫氣環境下進行預燒而獲得預燒體；
以及
對上述預燒體進行燒結。
2. 一種永久磁石，其特徵在於其係藉由如下步驟製造而成：
將磁石原料於有機溶劑中進行濕式粉碎而獲得磁石粉末；
將上述磁石粉末於氫氣環境下進行預燒而獲得預燒體；
藉由將上述預燒體成形而形成成形體；以及
對上述成形體進行燒結。
3. 如請求項1或2之永久磁石，其中燒結後所殘存之碳量為0.1 wt%以下。
4. 一種永久磁石之製造方法，其特徵在於包含如下步驟：
將磁石原料於有機溶劑中進行濕式粉碎而獲得磁石粉末；
藉由將上述磁石粉末成形而形成成形體；
將上述成形體於氫氣環境下進行預燒而獲得預燒體；
以及
對上述預燒體進行燒結。

5. 一種永久磁石之製造方法，其特徵在於包含如下步驟：

將磁石原料於有機溶劑中進行濕式粉碎而獲得磁石粉末；

將上述磁石粉末於氫氣環境下進行預燒而獲得預燒體；

藉由將上述預燒體成形而形成成形體；以及

對上述成形體進行燒結。

八、圖式：

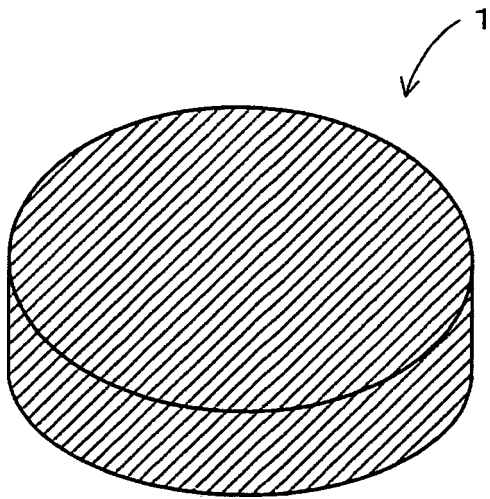


圖1

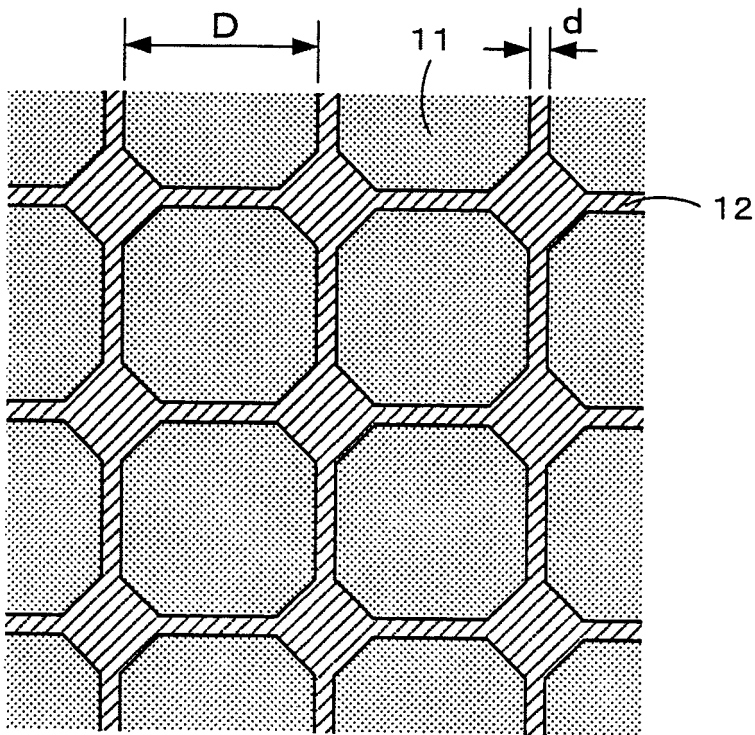
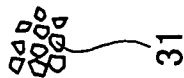
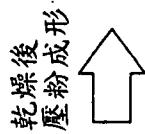
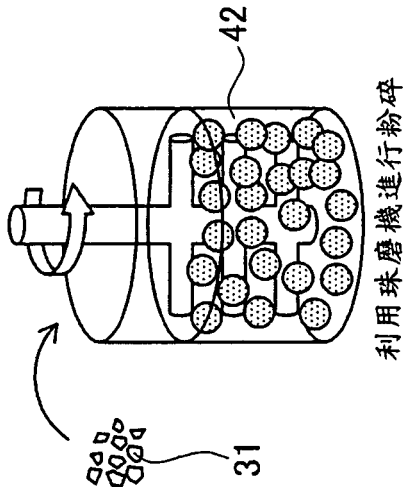


圖2

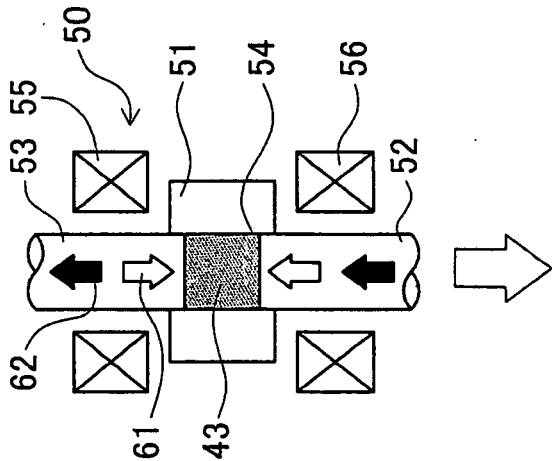
1.粗粉碎



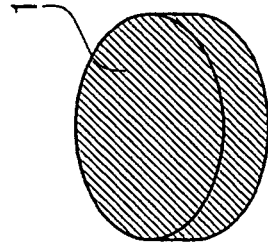
2.微粉碎



3.壓粉成形・磁場定向



5.燒結



4.氫中預燒處理

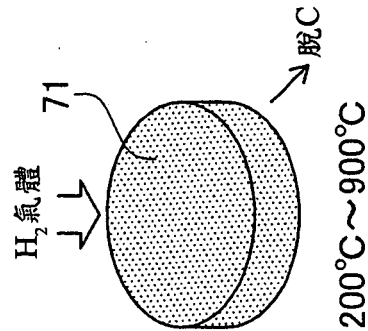
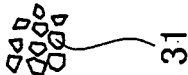
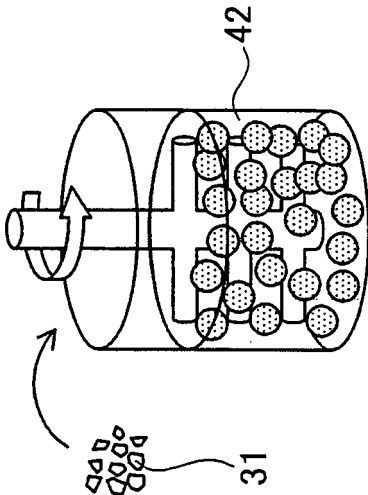


圖3

1.粗粉碎



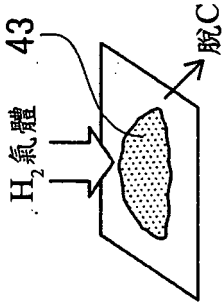
2.微粉碎



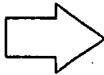
利用珠磨機進行粉碎



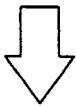
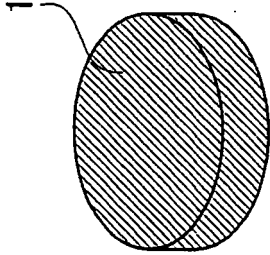
3.氫中預燒處理



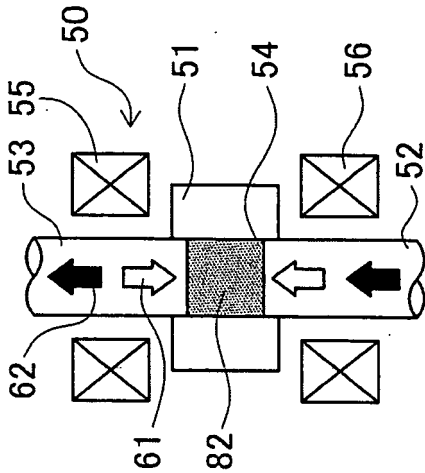
$200^{\circ}C \sim 900^{\circ}C$



6.燒結



5.壓粉成形・磁場定向



4.脫氫處理

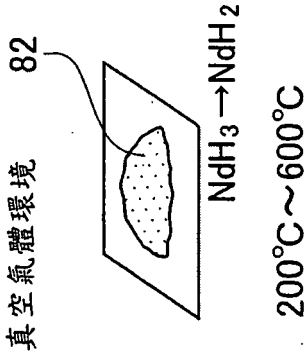


圖4

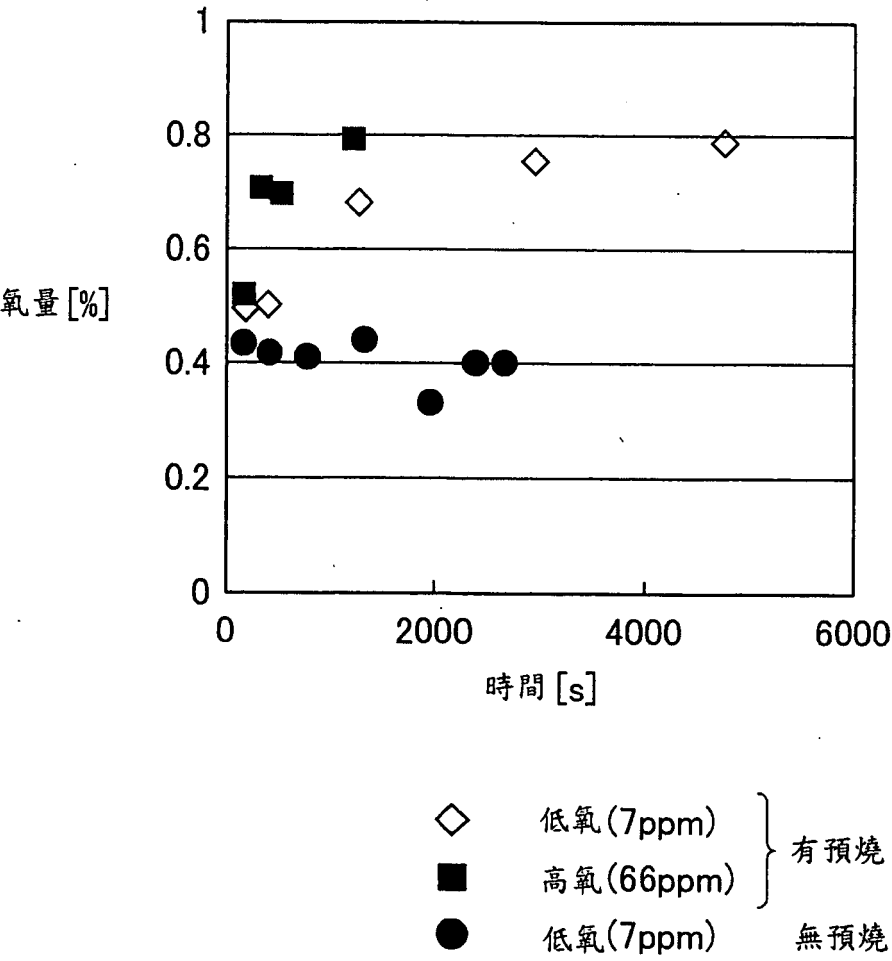


圖5

	有機溶劑	預燒	碳量(wt%)
實施例	甲苯	有	0. 05
比較例	甲苯	無	1. 2

圖6

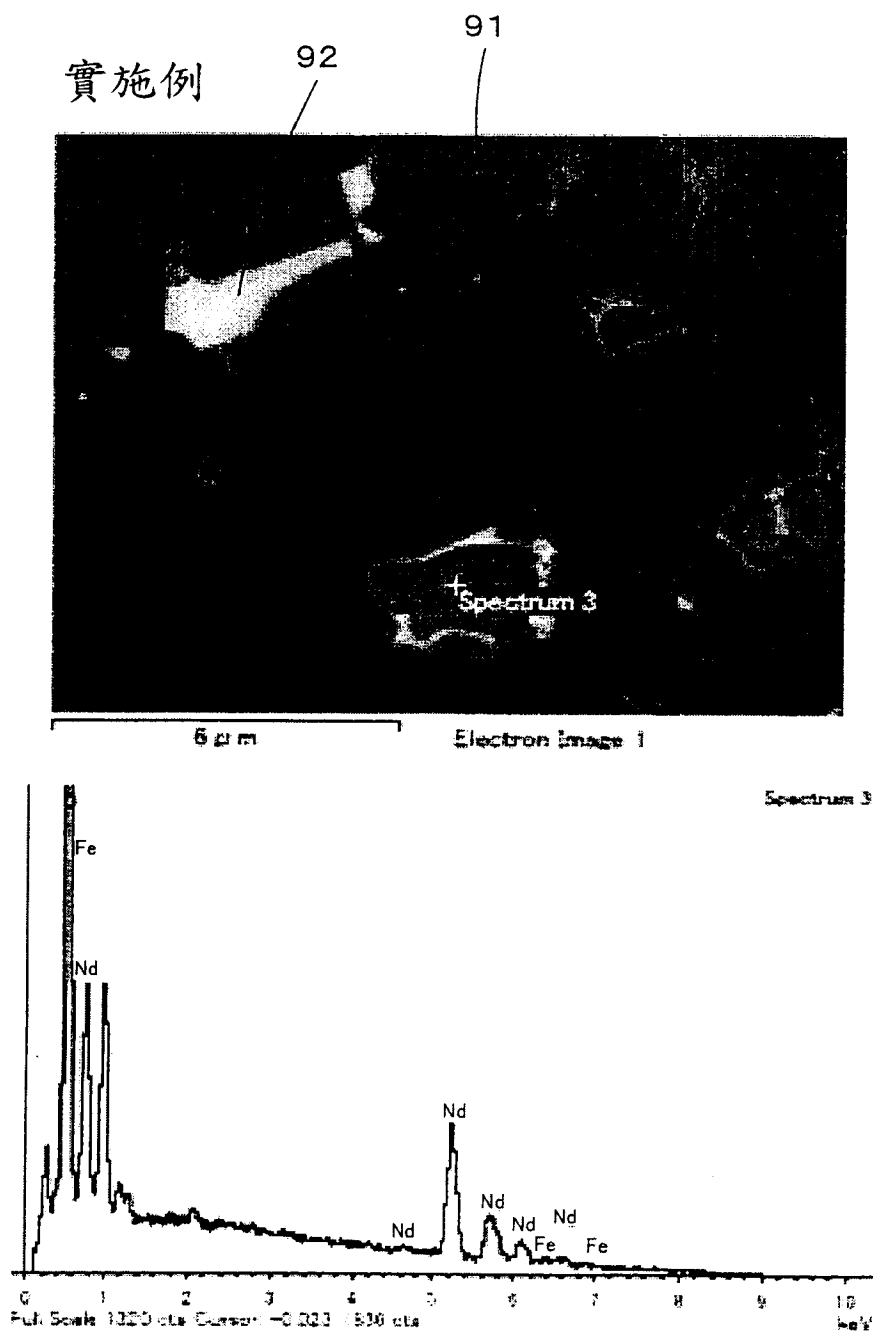


圖 7

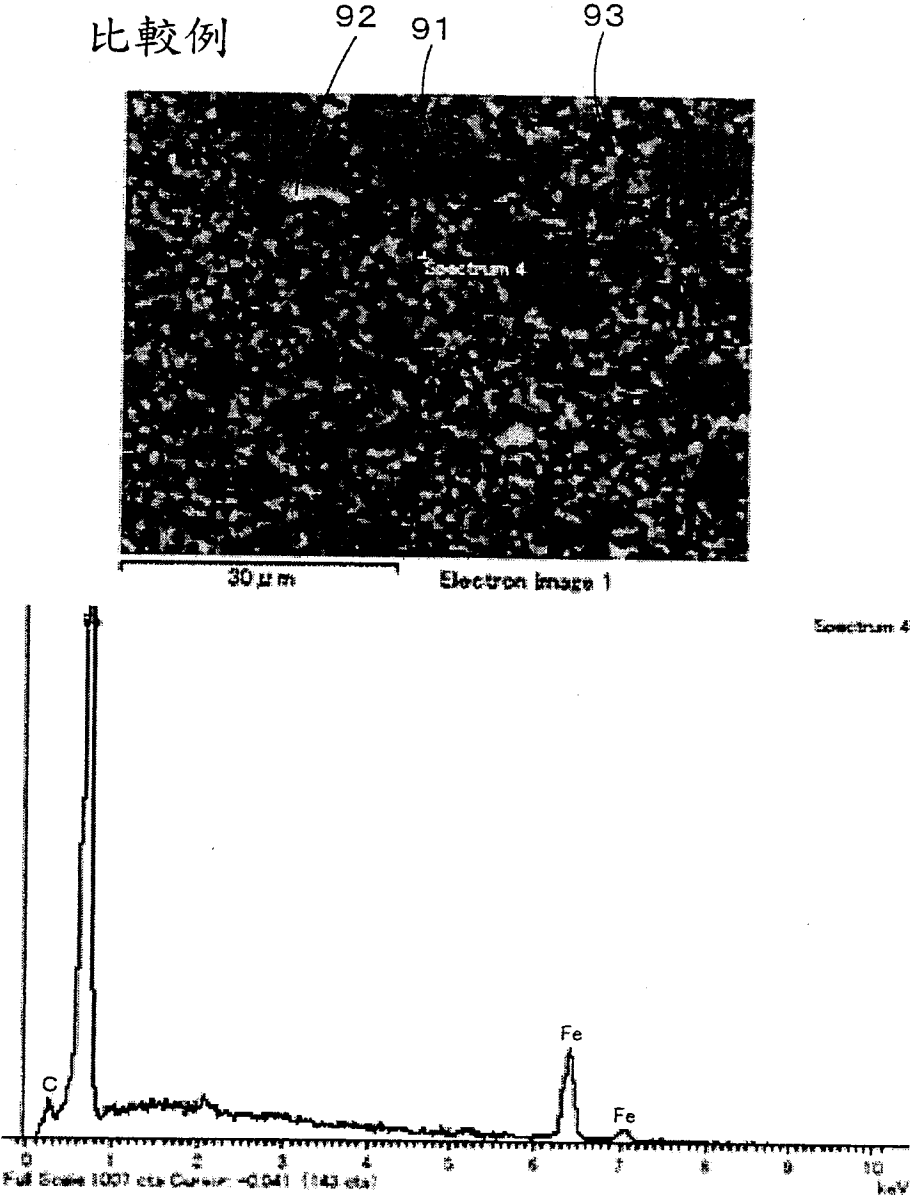


圖 8

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(3)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	永久磁石
31	粗粉碎磁石粉末
42	漿料
43	磁石粉末
50	成形裝置
51	鑄模
52	下衝頭
53	上衝頭
54	模腔
55、56	磁場產生線圈
61、62	箭頭
71	成形體

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)