

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

767747

發明專利說明書

公告本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96143445

※申請日期：96年11月16日

※IPC分類：H01F 1/057 (2006.01)

一、發明名稱：

H01F 1/058 (2006.01)

(中) 稀土類永久磁鐵之製造方法
(英)

H01F 1/059 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 信越化學工業股份有限公司
(英) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中) 1. 金川千尋
(英) 1. KANAGAWA, CHIHIRO

地 址：(中) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號
(英) 6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 中村元
(英) NAKAMURA, HAJIME
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 廣田晃一
(英) HIROTA, KOICHI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 美濃輪武久
(英) MINOWA, TAKEHISA
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

(5)

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.日本 ; 2006/11/17 ; 2006-311352 ☒有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：稀土類永久磁鐵之製造方法

提供一種稀土類永久磁鐵之製造方法。

解決手段為對由 $R^1_a T_b B_c M_d O_e C_f N_g$ 組成（ R^1 為稀土類元素， T 為 Fe、Co， M 為 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， $a \sim g$ 為合金之原子%， $12 \leq a \leq 17$ 、 $3 \leq c \leq 15$ 、 $0.01 \leq d \leq 11$ 、 $0.1 \leq e \leq 4$ 、 $0.05 \leq f \leq 3$ 、 $0.01 \leq g \leq 1$ 、其餘為 b ）所構成，且 $a \geq 12.5 + (e+f+g) \times 0.67 - c \times 0.11$ 的燒結磁鐵體，在含有 R^2 之氧化物、 R^3 之氟化物及 R^4 之氧氟化物（ R^2 、 R^3 及 R^4 為稀土類元素）之粉末存在於該燒結磁鐵體表面的狀態下，施行熱處理，藉此使該粉末中所含有之 R^2 、 R^3 及 R^4 被該燒結磁鐵體吸收。

本發明之效果為可提供高性能且稀土類元素（尤其是 Tb 及 / 或 Dy）之使用量少的 R-Fe-B 系永久磁鐵。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於使昂貴的 Tb 及 / 或 Dy 等稀土類元素的使用量減少之高性能稀土類永久磁鐵。

【先前技術】

Nd-Fe-B 系永久磁鐵，由於其優異的磁特性，用途日益增廣。近年來，為了因應環保問題，以家電為首，乃至產業機器、電動車、風力發電等之磁鐵的應用範圍日益增廣，隨之對 Nd-Fe-B 系永久磁鐵之高性能化有所要求。

作為磁鐵性能之指標，可舉出殘留磁通密度與保磁力之大小。Nd-Fe-B 系永久磁鐵之殘留磁通密度之增大可藉由增大 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物之體積與提高結晶配向度而達成，迄今在各種製程改善方面一直在進行著。又，有關保磁力之增大，則設法使結晶粒微細化以期改善，在使用增加 Nd 量之組成的合金、添加有效果的元素等各種改善方案中，現今最為普遍的手法為使用以 Dy 及 / 或 Tb 取代 Nd 的一部份所成的組成之合金。藉由將 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物之 Nd 以此等元素取代可增大化合物之異向性磁場，保磁力亦可增加。另一方面，以 Dy 及 / 或 Tb 取代可減少飽和磁分極。因而，只要是用上述手法來謀求增大保磁力，則殘留磁通密度之降低是無法避免的。再者，Dy 與 Tb 為昂貴的金屬，故使用量以盡量減低為佳。

對 Nd-Fe-B 系永久磁鐵在結晶粒界面生成抗磁區的核

所要之外部磁場的大小即為保磁力。結晶粒界面的構造對抗磁區的核之生成有重大的影響，於界面附近之結晶構造的紊亂會導致磁性構造紊亂，而有助於抗磁區的生成。一般認為自結晶界面起至 5nm 程度的深度為止之磁構造對保磁力的增大有關鍵性作用（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 (非專利文獻 1)），欲兼顧高保磁力與高殘留磁通密度，較理想者為與結晶粒內部相較下於粒界附近有較高的 Dy 與 Tb 之濃度。

作為用以得到此種組織形態的手法，如本申請人所提出之國際公開第 06/43348 號說明書（pamphlet）（專利文獻 1）中所揭示般，使含有選自稀土類之氧化物、氟化物、氟氧化物中之 1 種或 2 種以上的粉末存在於燒結磁鐵體表面的狀態下，於燒結溫度以下的溫度，在真空或惰性氣體中施行熱處理是有效的。以下，稱此手法為「粒界擴散法」。此方法中，Dy 與 Tb 自存在於燒結磁鐵體表面之稀土類化合物進入燒結磁鐵體內，沿結晶粒界擴散至燒結磁鐵體內。又，吾人認為使 Dy 與 Tb 只擴散到 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒之粒界附近可使保磁力增大。此情況，由於相對於結晶粒全體之 Dy 與 Tb 的取代量極少，故不會伴生殘留磁通密度之降低。

通常 Nd-Fe-B 系永久磁鐵之粒界相係由富於 Nd 的相、與富於 Nd 之氧化物相、富於 B 的相等所構成。此等之

中，由於富於 Nd 的相於前述熱處理時會成為液相，故使 Dy 與 Tb 溶解於此液相中而擴散至內部，即使於燒結溫度以下的較低溫亦可使其擴散至磁鐵內部數毫米之深度部分。

〔專利文獻 1〕國際公開第 06/43348 號說明書

〔非專利文獻 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

【發明內容】

（發明所要解決之課題）

然而，由於 Nd-Fe-B 系永久磁鐵是非常活性的，於製造過程中會容易吸收氧、碳、氮等無可避免之雜質。此等輕元素主要會與 Nd 反應而生成化合物。氧化物、碳化物及氮化物之熔點皆遠高於燒結溫度，於粒界擴散處理時亦以固相的狀態存在。因而，由於上述雜質會使富於 Nd 之液相量減少，不只是母合金中的 Nd 量，於磁鐵製作過程中帶入的雜質量若未考慮則無法決定富於 Nd 的相之量。於粒界擴散法中，由於如上述般富於 Nd 的相成為 Dy 與 Tb 之擴散媒體，故富於 Nd 的相即使為通常的永久磁鐵中可得到保磁力的足夠量，作為粒界擴散法中之擴散媒體的量也會有不足之可能性。

母合金中之總 Nd 量可作為富於 Nd 的相之概估量，

Nd 若較 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 之化學計量組成 (11.76 原子 %Nd) 多出愈多，即為富於 Nd 的相多，富於 Nd 的相乃本系磁鐵得到高保磁力之必須的相，而另一方面，由於保磁力與發揮磁性之 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相之分率降低相關，故在確保保磁力的範圍內須儘量減少，此乃通常所周知的磁鐵高性能化之開發方針。然而，就粒界擴散法中之擴散媒體的觀點而言，並未考慮及磁鐵製作過程中帶入的氧、碳、氮等之無可避免之雜質的量而對富於 Nd 的相之量採行最佳化。

本發明係鑑於上述以往之問題點而提出者，目的在於提供在含有 Sc 及 Y 之稀土類元素（尤其是作為稀土類元素為含有 Dy 及 / 或 Tb 者）之 R-Fe-B 系永久磁鐵（R 為選自包含 Sc 及 Y 之稀土類元素中之 2 種以上，以下同）中，既有高性能且稀土類元素（尤其是 Dy 及 / 或 Tb）之使用量少的 R-Fe-B 系永久磁鐵。

又，本發明中為表示含有 Sc 及 Y 之稀土類元素，用到 R 及 R^1 ，R 為使用於主要為藉由粒界擴散法得到之磁鐵或合金中之結晶相者， R^1 則為使用於主要為起始原料與粒界擴散處理前之燒結磁鐵體者。

（解決課題之手段）

本發明者等，針對使用粒界擴散法來製造以 Nd-Fe-B 系永久磁鐵為代表的 R-Fe-B 系永久磁鐵時之無可避免而含入或刻意添加的氧、碳及氮的量，以其為基準，企圖對藉由粒界擴散法之 R-Fe-B 系永久磁鐵之製造中作為擴散

媒體的富於 Nd 的相之量做最佳化，發現藉由使稀土類元素的量定為高於來自氧、碳及氮的量與來自硼的量之界限值，可使粒界擴散法中之保磁力增大效果更顯著，本發明於焉得以達成。

亦即，本發明提供下述之稀土類永久磁鐵之製造方法。

申請項 1：

一種稀土類永久磁鐵之製造方法，其特徵為，對由 $R^1_a T_b B_c M_d O_e C_f N_g$ 組成（ R^1 為選自包含 Sc 及 Y 之稀土類元素之 1 種或 2 種以上，T 為選自 Fe 及 Co 之 1 種或 2 種，M 為選自 Al、Cu、Zn、In、Si、P、S、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta 及 W 之 1 種或 2 種以上， $a \sim g$ 為合金之原子%， $12 \leq a \leq 17$ 、 $3 \leq c \leq 15$ 、 $0.01 \leq d \leq 11$ 、 $0.1 \leq e \leq 4$ 、 $0.05 \leq f \leq 3$ 、 $0.01 \leq g \leq 1$ 、其餘為 b）所構成，且 $a \geq 12.5 + (e + f + g) \times 0.67 - c \times 0.11$ 的燒結磁鐵體，在含有選自 R^2 之氧化物、 R^3 之氟化物及 R^4 之氧氟化物之 1 種或 2 種以上（ R^2 、 R^3 及 R^4 分別為選自包含 Y 及 Sc 之稀土類元素之 1 種或 2 種以上）之粉末存在於該燒結磁鐵體表面的狀態下，使該燒結磁鐵體及粉末於該燒結磁鐵體之燒結溫度以下的溫度，在真空或在惰性氣體中施行 1 分鐘~100 小時熱處理，藉此使該粉末中所含有之 R^2 、 R^3 及 R^4 之 1 種或 2 種以上被該燒結磁鐵體吸收。

申請項 2：

如申請項 1 之稀土類永久磁鐵之製造方法，其中該熱處理係施行 2 次以上。

申請項 3：

如申請項 1 或 2 之稀土類永久磁鐵之製造方法，其於該熱處理後更進一步於低溫施行時效處理。

申請項 4：

如申請項 1 至 3 中任一項之稀土類永久磁鐵之製造方法，其中該 R^1 含有 10 原子%以上之 Nd 及/或 Pr。

申請項 5：

如申請項 1 至 4 項中任一項之稀土類永久磁鐵之製造方法，其中該 T 含有 50 原子%以上之 Fe。

申請項 6：

如申請項 1 至 5 項中任一項之稀土類永久磁鐵之製造方法，其中該粉末之平均粒徑為 $100\mu\text{m}$ 以下。

申請項 7：

如申請項 1 至 6 項中任一項之稀土類永久磁鐵之製造方法，其中該 R^2 、 R^3 及 R^4 含有 10 原子%以上之 Dy 及/或 Tb。

申請項 8：

如申請項 1 至 7 項中任一項之稀土類永久磁鐵之製造方法，其中該粉末係用含有 R^3 之氟化物及/或 R^4 之氧氟化物，使 R^3 及/或 R^4 之氟一起被燒結磁鐵體吸收。

申請項 9：

如申請項 8 之稀土類永久磁鐵之製造方法，其中，於

該含有 R^3 之氟化物及/或 R^4 之氧氟化物的粉末中， R^3 及/或 R^4 含有 10 原子%以上之 Dy 及/或 Tb，且 R^3 及/或 R^4 中之 Nd 與 Pr 的合計濃度較該 R^1 中之 Nd 與 Pr 的合計濃度低。

申請項 10：

如申請項 8 或 9 之稀土類永久磁鐵之製造方法，其中該含有 R^3 之氟化物及/或 R^4 之氧氟化物的粉末係含有以 R^3 之氟化物與 R^4 之氧氟化物之合計為 10 質量%以上，其餘為含有選自 R^5 （ R^5 為選自包含 Sc 及 Y 之稀土類元素之 1 種或 2 種以上）之碳化物、氮化物、硼化物、矽化物、氧化物、氫氧化物及氫化物中之 1 種或 2 種以上或此等之複合化合物。

申請項 11：

如申請項 1 至 10 項中任一項之稀土類永久磁鐵之製造方法，其中將該粉末分散於水系或有機系的溶劑作為漿液，使其存在於該燒結磁鐵體的表面。

申請項 12：

如申請項 1 至 11 項中任一項之稀土類永久磁鐵之製造方法，其係對該燒結磁鐵體，於使該燒結磁鐵體表面以鹼、酸或有機溶劑之任一種以上洗淨後，進行該熱處理。

申請項 13：

如申請項 1 至 11 項中任一項之稀土類永久磁鐵之製造方法，其係對該燒結磁鐵體，於將該燒結磁鐵體之表層部以噴砂除去後，進行該熱處理。

申請項 14：

如申請項 1 至 13 中任一項之稀土類永久磁鐵之製造方法，其係於該熱處理後進行研削處理或鍍敷或塗裝處理。

(發明之效果)

依據本發明可得到高性能且稀土類元素（尤其是 Tb 及 / 或 Dy）之使用量少的 R-Fe-B 系永久磁鐵。

【實施方式】

以下，就本發明更詳細地做說明。

本發明中，係藉由下述方法製造稀土類永久磁鐵，其為：對由 $R^1_a T_b B_c M_d O_e C_f N_g$ 組成（ R^1 為選自包含 Sc 及 Y 之稀土類元素之 1 種或 2 種以上，T 為選自 Fe 及 Co 之 1 種或 2 種，M 為選自 Al、Cu、Zn、In、Si、P、S、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta 及 W 之 1 種或 2 種以上， $a \sim g$ 為合金之原子%， $12 \leq a \leq 17$ 、 $3 \leq c \leq 15$ （以 $5 \leq c \leq 11$ 為佳，以 $6 \leq c \leq 10$ 為特佳）、 $0.01 \leq d \leq 11$ 、 $0.1 \leq e \leq 4$ 、 $0.05 \leq f \leq 3$ 、 $0.01 \leq g \leq 1$ 、其餘為 b）所構成，且 $a \geq 12.5 + (e+f+g) \times 0.67 - c \times 0.11$ （較佳者為 $(e+f+g)$ 為 $0.16 \leq (e+f+g) \leq 6$ ，更佳者為 $0.5 \leq (e+f+g) \leq 5$ ，又更佳者為 $0.7 \leq (e+f+g) \leq 4$ ，又更佳者為 $0.8 \leq (e+f+g) \leq 3.3$ ，特佳者為 $1 \leq (e+f+g) \leq 3$ ）的燒結磁鐵體，在含有 R^2 之氧化物、

R^3 之氟化物及 R^4 之氧氟化物之 1 種或 2 種以上（ R^2 、 R^3 及 R^4 分別為選自包含 Y 及 Sc 的稀土類元素中之 1 種或 2 種以上）之粉末存在於該燒結磁鐵體表面的狀態下，對該燒結磁鐵體及粉末，於該燒結磁鐵體的燒結溫度以下的溫度，於真空或惰性氣體中施行 1 分鐘~100 小時熱處理施行熱處理，藉此使該粉末中所含有之 R^2 、 R^3 及 R^4 之 1 種或 2 種以上被該燒結磁鐵體吸收的方法。本發明之方法為適用粒界擴散法之方法。

本發明中，上述 $R^1_a T_b B_c M_d O_e C_f N_g$ 組成中之 a、c、e、f 及 g，亦即，以 R^1 表示之稀土類元素、硼、氧、碳及氮的量必須為滿足 $a \geq 12.5 + (e+f+g) \times 0.67 - c \times 0.11$ 的量。

通常，使用粒界擴散法與含有選自 R^2 之氧化物、 R^3 之氟化物及 R^4 之氧氟化物之 1 種或 2 種以上的粉末一起進行熱處理之燒結磁鐵體，可依照通常的方法藉由對母合金進行粗粉碎、微粉碎、成形、燒結而得到，而通常相對於加入的母合金之組成，燒結磁鐵體之組成（具體而言，為以 R^1 表示之稀土類元素、以 T 表示之元素、硼、及以 M 表示之元素的組成）會有所變動。其原因乃在製作步驟中所導入之氧、碳、氮等導致各成分的原子比變低，或 R^1 與 M 的一部份之蒸氣壓高之故，使得於燒結磁鐵體之製作步驟中（尤其是燒結步驟中）發生蒸發所致。

如上述般，即使不考慮與上述粉末一起施行熱處理之燒結磁鐵體中所含有之氧、碳、氮等的量之下而使用粒界擴散法，由於粒界擴散法中之主要的擴散媒體之富於 Nd

等稀土類元素的相之量會因氧、碳、氮等之存在而變動（通常會減少），會無法使保磁力有效地增大。

本發明中，爲了藉由粒界擴散法使保磁力更有效地增大之目的，爲使應對於與上述粉末一起施行熱處理之燒結磁鐵體中所含有的氧、碳、氮的量將富於 Nd 等稀土類元素的相之量作成爲既定量以上而使用粒界擴散法，係對與上述粉末一起施行熱處理的燒結磁鐵體之上述組成 $R^1_a T_b B_c M_d O_e C_f N_g$ 組成中之 a、c、e、f 及 g 爲滿足 $a \geq 12.5 + (e+f+g) \times 0.67 - c \times 0.11$ 的燒結磁鐵體使用粒界擴散法。

本發明中，以用含有 R^1 、T、B 及 M 的母合金爲佳。此情況， R^1 爲選自包含 Sc 及 Y 的稀土類元素中之 1 種或 2 種以上，具體而言可舉出：Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb、Lu，較佳者爲以 Nd、Pr、Dy 爲主體。此等以 R^1 表示之稀土類元素以佔母合金全體之 12.5~20 原子%爲佳，尤以 12.5~18 原子%爲特佳，更佳者爲 Nd 及 / 或 Pr 相對於全 R^1 爲含有 10 原子%以上，尤以含有 50 原子%以上爲更佳。T 爲選自 Fe 及 Co 之 1 種或 2 種，以 T 表示之元素（尤其是 Fe）以佔母合金全體之 50 原子%以上爲佳，以 60 原子%以上爲更佳，尤以 65 原子%以上爲特佳。B（硼）以佔母合金全體之 2~16 原子%爲佳，以 3~15 原子%爲特佳，以 5~11 原子%爲最佳。M 爲選自 Al、Cu、Zn、In、Si、P、S、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、

Ta 及 W 之 1 種或 2 種以上，以 M 表示之元素以佔母合金全體之 0.01~11 原子 % 爲佳，以 0.1~5 原子 % 爲特佳。又，作爲其餘部分可容許含有 C、N、O 等之無可避免之雜質。

母合金係將原料金屬或合金在真空或惰性氣體（以 Ar 爲佳）之環境氣體中熔解後鑄入平型模或書型模（book mold）中或片鑄法（strip cast）進行鑄造而可製得。又，分別製作接近於本系合金之主相之 $R_2Fe_{14}B$ 化合物組成之合金與在燒結溫度下爲液相助劑的富於 R 的合金，於粗粉碎後進行秤量混合之所謂的 2 合金法亦可適用於本發明中。但，依存於鑄造時之冷卻速度與合金組成， α -Fe 會容易殘存，爲了增加 $R_2Fe_{14}B$ 化合物相的量之目的，故對接近主相組成之合金可視需要施行均質化處理。其條件係於真空或 Ar 環境中在 700~1200℃ 下施行 1 小時以上熱處理。有關作爲液相助劑之富於 R 的合金，除了可使用上述鑄造法之外，亦可使用所謂的液體急冷法或片鑄法。

再者，藉由在下述之粉碎步驟中將 R^1 之碳化物、氧化物、氫氧化物（ R^1 係同上述）中之至少 1 種或此等之混合物或複合物於 0.005~5 質量 % 的範圍內與合金粉末混合，亦可刻意地使氧、碳、氮進入磁鐵內。

上述母合金通常可粗粉碎至 0.05~3 mm，尤以 0.05~1.5 mm 爲佳。粗粉碎步驟較佳者可用布朗研磨機或氫粉碎，於藉由片鑄法製作的母合金之情況以氫粉碎爲佳。粗粉，例如藉由用高壓氮之噴射磨機（jet mill）通常可微粉

碎至平均粒徑 $0.2\sim 30\mu\text{m}$ ，甚至 $0.5\sim 20\mu\text{m}$ 。此平均粒徑可用藉由雷射繞射法等之粒度分布測定裝置等測定求出作為質量平均值 D_{50} （亦即，累積質量成為 50% 時之粒徑或中值徑）等求出。又，即使於高壓氮中混合有微量的氧，燒結體之氧量亦可調整。

微粉末可在磁場中用壓縮成形機成形。藉由上述微粉碎中之粉碎粒度、成形時之環境氣體及暴露時間等亦可調整燒結體之氧量。將成形體投入燒結爐中，在真空或惰性氣體環境中，通常在 $900\sim 1250^{\circ}\text{C}$ （尤以 $1000\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 為佳）進行燒結。得到之燒結磁鐵體，通常係由含有 60~99 體積 % 之作為主相之正方晶 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物，以 80~98% 為佳，其餘為 0.5~20 體積 % 之富於 R（包含 Sc 及 Y 之稀土類元素）的相、0~10 體積 % 之富於 B 的相、0.1~10 體積 % 之 R（包含 Sc 及 Y 之稀土類元素）的氧化物、碳化物、氮化物、氫氧化物中之至少 1 種或此等之混合物或複合物所構成。

得到之燒結塊通常研削成既定形狀。其大小並無特別限定，惟由於本發明中自存在於燒結體表面之含有選自 R^2 之氧化物、 R^3 之氟化物及 R^4 之氧氟化物中之 1 種或 2 種以上的粉末吸收到燒結磁鐵體中之 R^2 、 R^3 及 R^4 的量係隨著燒結磁鐵體之愈大（亦即尺寸愈小）而愈多，故上述形狀之最大部分的尺寸宜為 100mm 以下，以 50mm 以下為佳，尤以 20mm 以下為特佳，且經磁異向化的方向之尺寸宜為 10mm 以下，以 5mm 以下為佳，尤以 2mm 以下為特佳。

。更佳者為經磁異向化的方向之尺寸為 1mm 以下。

又，上述最大部分的尺寸及經磁異向化的方向之尺寸的下限並無特別限制，可適當地選定，較佳者為上述形狀之最大部分的尺寸為 0.1mm 以上，經磁異向化的方向之尺寸為 0.05mm 以上。

使含有選自 R^2 之氧化物、 R^3 之氟化物及 R^4 之氧氟化物中之 1 種或 2 種以上（尤其是含有 R^3 之氟化物及/或 R^4 之氧氟化物）的粉末存在於經研削加工之燒結磁鐵體表面上。 R^2 、 R^3 及 R^4 分別為選自包含 Y 及 Sc 的稀土類元素中之 1 種或 2 種以上，於 R^2 、 R^3 及 R^4 中以分別含有 10 原子%以上的 Dy 及/或 Tb 為佳，以 20 原子%以上為更佳，尤以 40 原子%以上為特佳。

由於在燒結磁鐵體表面空間之粉末的存在率愈高，所吸收之 R^2 、 R^3 及 R^4 量愈多，故於粒界擴散法中可更加發揮效果，上述粉末之存在率，較佳者為圍繞著自燒結磁鐵體表面距離 1mm 以內之燒結磁鐵體的空間內之平均值為 10% 以上，以 40% 以上為更佳。作為使粉末存在的方法，可舉出例如：將含有選自 R^2 之氧化物、 R^3 之氟化物及 R^4 之氧氟化物中之 1 種或 2 種以上的微粉末分散於水或有機溶劑中，將燒結體浸於此漿液後，藉由熱風或真空使其乾燥或讓其自然乾燥的方法。此外亦可藉由噴霧方式等而塗佈。任一具體之方法皆具有非常簡便且可大量處理之特徵。

上述微粉末之粒徑會對粉末之 R^2 、 R^3 及 R^4 成分被燒

結磁鐵體吸收時之反應性有影響，粒子愈小，參與反應之接觸面積愈大。為達成本發明之效果，存在之粉末的平均粒徑宜為 $100\mu\text{m}$ 以下，以 $10\mu\text{m}$ 以下為佳。其下限並無特別限制，以 1nm 以上為佳。又，其平均粒徑，例如可用藉由雷射繞射法等之粒度分布測定裝置等測定求出作為質量平均值 D_{50} （亦即，累積質量成為 50% 時之粒徑或中值徑）。

本發明中之 R^2 之氧化物、 R^3 之氟化物及 R^4 之氧氟化物較佳者分別為 $R^2_2O_3$ 、 R^3F_3 、 R^4OF ，此外亦指 R^2O_n 、 R^3F_n 、 $R^4O_mF_n$ （ m 、 n 為任意之正數）、以金屬元素將 R^2 、 R^3 及 R^4 之一部份取代或安定化者等，可達成本發明的效果之含有 R^2 與氧之氧化物、含有 R^3 與氟之氟化物、含有 R^4 與氧與氟之氟氧化物。

本發明中，存在於燒結磁鐵體表面之粉末含有 R^2 之氧化物、 R^3 之氟化物及 R^4 之氧氟化物、或此等之混合物，此外亦可含有選自 R^5 （ R^5 為選自包含 Y 及 Sc 之稀土類元素中之 1 種或 2 種以上）之碳化物、氮化物、硼化物、矽化物、氧化物、氫氧化物及氫化物中之 1 種或 2 種以上，或此等之複合化合物，又，於用 R^3 之氟化物及 / 或 R^4 之氟氧化物的情況亦可含有 R^5 之氧化物。再者，為促進粉末的分散性與化學-物理上之吸附，亦可含有硼、氮化硼、矽、碳等之微粉末或硬脂酸等之有機化合物。為高效率地達成本發明之效果， R^2 之氧化物、 R^3 之氟化物及 R^4 之氧氟化物相對於粉末全體宜含有 10 質量%以上，尤以 20

質量%以上為佳。更佳者建議含有90%以上。

使由 R^2 之氧化物、 R^3 之氟化物、 R^4 之氧氟化物或此等之混合物所構成之粉末存在於燒結磁鐵體表面的狀態下，使燒結磁鐵體與粉末在真空或氬（Ar）、氦（He）等惰性氣體環境中進行熱處理（以下，稱此處理為「吸收處理」）。吸收處理溫度為燒結磁鐵體之燒結溫度以下。處理溫度之限定理由如下述。

即，若於較燒結磁鐵體之燒結溫度（稱為 T_s （℃））高的溫度處理，會發生（1）燒結磁鐵之組織變質致無法得到高磁特性；（2）因熱變形而使得加工尺寸無法維持；（3）擴散之 R^2 、 R^3 、 R^4 不僅擴散到燒結磁鐵體的結晶粒界面並擴散到內部，致殘留磁通密度降低等問題，故處理溫度須為燒結溫度以下，較佳者定為 $(T_s - 10)$ ℃ 以下。又，溫度之下限可適當地選定，通常為 350℃ 以上。吸收處理時間為 1 分鐘~100 小時。若未滿 1 分鐘吸收無法完成，若超過 100 小時燒結磁鐵之組織會變質致發生無可避免之氧化與成分之蒸發，而容易發生對磁特性造成不良影響的問題。更佳者為 5 分鐘~8 小時，尤以 10 分鐘~6 小時為特佳。

藉由上述般之吸收處理，於燒結磁鐵體內之富於稀土類元素的粒界相成分中，存在於燒結磁鐵體表面的粉末中所含有之 R^2 、 R^3 及 R^4 可濃化，此 R^2 、 R^3 及 R^4 可於 $R_2Fe_{14}B$ 主相粒子之表層附近進行取代。又，於粉末中含有 R^3 之氟化物及 R^4 之氧氟化物的情況，此粉末中所含有

之氟，藉由使其一部份與 R^3 及 R^4 一起被吸收於燒結磁鐵體內，可顯著地提高自 R^3 及 R^4 粉末之供給與於燒結磁鐵體之結晶粒界之擴散。

R^2 之氧化物、 R^3 之氟化物及 R^4 之氧氟化物中所含有的稀土類元素為選自包含 Y 及 Sc 之稀土類元素中之 1 種或 2 種以上，由於在上述表層部濃化結晶使磁異向性提高的效果特別大之元素為 Dy、Tb，故作為粉末中所含有之稀土類元素之較佳者為 Dy 及 Tb 之比例合計為 10 原子%以上。以 20% 以上為更佳。又， R^2 、 R^3 、 R^4 中之 Nd 與 Pr 之合計濃度以較 R^1 中之 Nd 與 Pr 之合計濃度低為佳。再者，為達到本發明之目的之特佳者為，用含有 R^3 之氟化物及/或 R^4 之氧氟化物的粉末，用 R^3 及/或 R^4 含有 Dy 及/或 Tb 10 原子%以上，且 R^3 及/或 R^4 中之 Nd 與 Pr 之合計濃度較前述 R^1 中之 Nd 與 Pr 之合計濃度低者。

此吸收處理之結果，幾乎不會伴隨產生殘留磁通密度之降低，可有效地使 R-Fe-B 系永久磁鐵之保磁力增大。

上述吸收處理，可藉由例如將燒結磁鐵體投入上述粉末分散於水或有機溶劑中所成之漿液，於使上述粉末附著於燒結磁鐵體表面上的狀態下進行熱處理而進行，此情況下，於吸收處理中，由於燒結磁鐵體受到粉末被覆而使燒結磁鐵體彼此分離地存在，故即使是於高溫下進行熱處理，於吸收處理後得到之燒結磁鐵體彼此並不會熔著。再者，由於粉末亦不會固著於熱處理後得到之燒結磁鐵體上，故可將燒結磁鐵體大量地投入到熱處理用容器中進行處理

，因而依據本發明之製造方法的生產性優異。

又，本發明中，亦可對燒結磁鐵體在使上述粉末存在於燒結磁鐵體表面的狀態下反復進行 2 次以上（或分開進行 2 次以上）之熱處理步驟。

又，吸收處理後以施行時效處理為佳。作為此時效處理，宜為低於吸收處理溫度，以 200℃ 以上且較吸收處理溫度低 10℃ 以下為佳，以 350℃ 以上且較吸收處理溫度低 10℃ 以下為更佳。又，其環境以真空或 Ar、He 等惰性氣體中為佳。時效處理之時間宜為 1 分鐘~10 小時，以 10 分鐘~5 小時為佳，尤以 30 分鐘~2 小時為特佳。

又，於使上述粉末存在於燒結磁鐵體之前的上述研削加工時，於研削加工機之冷卻液用水系者或加工時研削面暴露於高溫的情況，被研削面（燒結磁鐵體之表層部）容易產生氧化膜，此氧化膜會妨礙燒結磁鐵體之吸收粉末中的 R^2 、 R^3 及 R^4 成分。此情況中，可用鹼、酸或有機溶劑之任一者 1 種以上洗淨。又，藉由施行噴砂以除去氧化膜可進行適當的吸收處理。

作為鹼，可使用焦磷酸鉀、焦磷酸鈉、檸檬酸鉀、檸檬酸鈉、醋酸鉀、醋酸鈉、草酸鉀、草酸鈉等；作為酸，可使用鹽酸、硝酸、硫酸、醋酸、檸檬酸、酒石酸等；作為有機溶劑，可使用丙酮、甲醇、乙醇、異丙醇等。此情況，上述鹼或酸可作為不會侵蝕燒結磁鐵體之適當濃度的水溶液使用。

又，亦可對施行上述吸收處理或其後續之時效處理所

得之磁鐵，再以鹼、酸或有機溶劑之任一者 1 種以上進行洗淨，或研削成實用形狀。再者，亦可對此經此吸收處理、時效處理、洗淨或研削後得到的磁鐵施行鍍敷或塗裝。

依據本發明，可得到保磁力比熱處理前之燒結磁鐵體高增加 280kA/m 以上，尤其是增加 300kA/m 以上的永久磁鐵，藉由本發明之方法得到之永久磁鐵可作為保磁力增大之高性能永久磁鐵。

〔實施例〕

以下，就本發明之具體形態以實施例加以詳述，惟本發明之內容並非限定於此。又，於下述例中氟化鎢等等化合物粉末於燒結磁鐵體表面空間之佔有率（存在率）可由粉末處理後之磁鐵質量增加量與粉末物質之真密度算出。

元素（O）之含有量係以惰性氣體熔解紅外吸收法測定，元素（C）之含有量係以燃燒紅外吸收法測定，元素（N）之含有量係以惰性氣體熔解熱傳導度法測定，元素（F）之含有量係以蒸餾-吸光光度法測定，元素 Nd、Pr、Dy、Tb、Fe、Co、B、Al、Cu、Zn、In、Si、P、S、Ti、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta 及 W 之含有量係以 ICP（Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry：感應偶合電漿發射波譜）法測定。

〔實施例 1〕

藉由片鑄法 (strip cast)，用純度 99 重量 % 以上之 Nd、Al、Fe、Cu 金屬與硼鐵合金，在 Ar 環境中進行高頻熔解後，將鐵水注入至銅製單輥中，製得由 Nd 為 13.5 原子 %、Al 為 0.5 原子 %、Cu 為 0.3 原子 %、B 為 5.8 原子 %、其餘為 Fe 所構成之薄板狀母合金。使此母合金於室溫下暴露於 0.11MPa 的氫，使其吸收氫後，邊進行真空排氣下邊加熱至 500℃ 使部分的氫放出，使其冷卻後進行篩濾，作成 50 網目以下之粗粉。

接著，使粗粉以使用高壓氮氣的噴射磨機 (jet mill)，微粉碎至質量中值粒徑 5.1 μm。使得到之微粉末邊在氮環境下 1.2MA/m 之磁場中進行配向邊在約 100MPa 的壓力下成形。然後，將此成形體投入 Ar 環境之燒結爐內，於 1060℃ 燒結 2 小時，製作成磁鐵塊 (燒結磁鐵體) M1。M1 之組成示於表 1。表 1 中亦一併記載滿足由磁鐵內之氧、碳、氮及硼所求出的 R^I (於本實施例中為 Nd) 之最低量

$$R^I_{\min} (\text{原子}\%) = 12.5 + \{ O (\text{原子}\%) + C (\text{原子}\%) + N (\text{原子}\%) \} \times 0.67 - B (\text{原子}\%) \times 0.11$$

可知 Nd 量增多。

對磁鐵塊 M1 以鑽石刀進行全面研削加工成 15×15×3mm 之尺寸後，依序以鹼溶液、純水、硝酸、純水之順序洗淨並乾燥。

接著，於對氟化鎢以質量分率 50%與純水混合之混濁液於施加超音波之下使燒結磁鐵體浸漬其中 30 秒。又，氟化鎢粉末之平均粒徑為 $1.5\mu\text{m}$ 。將自液中取出之燒結磁鐵體放置於真空乾燥器中，於室溫下於以旋轉泵排氣環境下乾燥 30 分鐘。此時之氟化鎢於燒結磁鐵體表面空間之佔有率為 45%。

對以氟化鎢覆蓋之燒結磁鐵體，在 Ar 環境中於 820°C 下 8 小時之條件下施行吸收處理，再於 500°C 下進行時效處理 1 小時然後急速冷卻，得到本發明之磁鐵。稱此為磁鐵 M1-A。為了對藉由粒界擴散處理所致保磁力之增大進行評價，亦製作未用氟化鎢之施行熱處理與時效處理（未施行吸收處理）之磁鐵。稱此為 M1-B。M1-A 與 M1-B 之保磁力與藉由粒界擴散所致保磁力之增大部分示於表 1，可得知藉由粒界擴散處理保磁力增大 437kA/m 。

圖 1 表示 M1-A 之截面的反射電子影像（a）與氟之組成影像（b）。氟存在於 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒所圍成的三重點，可知若於粒界擴散處理中用氟化物，氟亦可被吸收。

再藉由對磁鐵 M1-A 進行全面研削加工作成 $4\times 4\times 2.4\text{mm}$ 之尺寸。稱此為 M1-A-1。對此施行 Cu/Ni 無電析鍍者稱為 M1-A-2，對此施行環氧樹脂塗裝者稱為 M1-A-3。M1-A-1~3 之保磁力示於表 1，可知即使於粒界擴散處理後再施行研削加工、鍍敷、塗裝，亦可呈現高保磁力。

〔比較例 1〕

藉由片鑄法，用純度 99 重量 % 以上之 Nd、Al、Fe、Cu 金屬與硼鐵合金，在 Ar 環境中進行高頻熔解後，將鐵水注入至銅製單輥中，製得由 Nd 為 12.5 原子 %、Al 為 0.5 原子 %、Cu 為 0.3 原子 %、B 為 5.8 原子 %、其餘為 Fe 所構成之薄板狀母合金。此母合金組成與實施例 1 比較，Nd 減少 1 原子 %（Fe 則增加 1 原子 %）。對此母合金以與實施例相同之條件進行粉碎、成形、燒結，製作成磁鐵塊（燒結磁鐵體）P1。P1 之組成與 R_{min}^1 示於表 1。可知 Nd 量較 R_{min}^1 小。

對磁鐵塊 P1 以與實施例 1 相同的條件研削，並施行粒界擴散處理及時效處理。得到之磁鐵稱為 P1-A。為對藉由粒界擴散處理所致保磁力之增大進行評價，亦製作未用氟化鎢之施行熱處理與時效處理（未施行吸收處理）之磁鐵。稱此為 P1-B。P1-A 與 P1-B 之保磁力與藉由粒界擴散所致保磁力之增大部分示於表 1。此情況下，可得知藉由粒界擴散處理保磁力僅增大 119 kA/m。

[表 1]

		實施例 1	比較例 1
		M1	P1
母材組成 (原子%)	R ¹	12.83	12.13
	T	79.85	80.62
	B	5.80	5.78
	M	0.80	0.80
	O	0.32	0.30
	C	0.31	0.28
	N	0.09	0.11
	R ¹ _{min}	12.34	12.33
保磁力 (kA/m)	-A (有處理)	1432	1074
	-B (無處理)	995	955
	藉由粒界擴散之增大部分	437	119
	M1-A-1	1424	
	M1-A-2	1440	
	M1-A-3	1416	

[實施例 2]

藉由片鑄法，用純度 99 重量%以上之 Nd、Pr、Al、Fe、Cu 金屬與硼鐵合金，在 Ar 環境中進行高頻熔解後，將鐵水注入至銅製單輥中，製得由 Nd 為 11.0 原子%、Pr 為 1.5 原子%、Al 為 0.5 原子%、Cu 為 0.3 原子%、B 為 5.8 原子%、其餘為 Fe 所構成之薄板狀母合金。使此母合金於室溫下暴露於 0.11MPa 的氫，使其吸收氫後，邊進行真空排氣下邊加熱至 500℃ 使部分的氫放出，使其冷卻後進行篩濾，作成 50 網目以下之粗粉。

接著，使粗粉以使用高壓氮氣的噴射磨機，微粉碎至質量中值粒徑 5.5μm。使得到之微粉末邊在氮環境下

1.2MA/m 之磁場中進行配向邊在約 100MPa 的壓力下成形。然後，將此成形體投入 Ar 環境之燒結爐內，於 1060℃ 燒結 2 小時，製作成磁鐵塊（燒結磁鐵體）M2。M2 之組成與 R_{min}^I 示於表 2。可知（Nd+Pr）量較 R_{min}^I 大。

對磁鐵塊 M2 以鑽石刀進行全面研削加工成 10×10×3mm 之尺寸後，依序以鹼溶液、純水、硝酸、純水之順序洗淨並乾燥。

接著，於對氟化鋇以質量分率 50%與純水混合之混濁液於施加超音波之下使燒結磁鐵體浸漬其中 30 秒。又，氟化鋇粉末之平均粒徑為 1.0 μ m。將自液中取出之燒結磁鐵體以熱風立即乾燥。此時之氟化鋇於燒結磁鐵體表面空間之佔有率為 55%。

對以氟化鋇覆蓋之燒結磁鐵體，在 Ar 環境中於 800℃ 下 14 小時之條件下施行吸收處理，再於 500℃ 下進行時效處理 1 小時然後急速冷卻，得到本發明之磁鐵。稱此為磁鐵 M2-A。為了對藉由粒界擴散處理所致保磁力之增大進行評價，亦製作未用氟化鋇之施行熱處理與時效處理（未施行吸收處理）之磁鐵。稱此為 M2-B。M2-A 與 M2-B 之保磁力與藉由粒界擴散所致保磁力之增大部分示於表 2，可得知藉由粒界擴散處理使保磁力增大 429kA/m。

[比較例 2]

以與實施例 2 相同的組成及條件得到薄板狀之母合金。對此母合金以與實施例 2 相同的條件作成爲 50 網目以

下之粗粉。接著，使粗粉以使用高壓氮氣的噴射磨機，微粉碎至質量中值粒徑 $3.8\mu\text{m}$ 。對此微粉末以與實施例 2 相同的條件進行成形、燒結，製作成磁鐵塊（燒結磁鐵體）P2。P2 之組成與 $R_{\min}^I$ 示於表 2。與實施例 2 之差異為微粉末之粒度，此結果，燒結體之氧濃度以 P2 之一方較高。又，可知 $(\text{Nd}+\text{Pr})$ 量較 $R_{\min}^I$ 小。

對磁鐵塊 P2 以與實施例 2 相同的條件進行研削，施行粒界擴散處理及時效處理。稱此為 P2-A。為了對藉由粒界擴散處理所致保磁力之增大進行評價，亦製作未用氟化鉍之施行熱處理與時效處理（未施行吸收處理）之磁鐵。稱此為 P2-B。P2-A 與 P2-B 之保磁力與藉由粒界擴散所致保磁力之增大部分示於表 2，可得知於此情況下藉由粒界擴散處理保磁力僅增大 199kA/m 。

〔 表 2 〕

		實施例 2	比較例 2
		M2	P2
母材組成 (原子%)	R ^I	12.69	12.56
	T	79.82	79.69
	B	5.79	5.78
	M	0.80	0.80
	O	0.46	0.77
	C	0.35	0.36
	N	0.09	0.02
	R ^I _{min}	12.47	12.63
保磁力 (kA/m)	-A (有處理)	1464	1329
	-B (無處理)	1035	1130
	藉由粒界擴散之增大部分	429	199

〔 實 施 例 3 〕

藉由片鑄法，用純度 99 重量 % 以上之 Nd、Dy、Co、Al、Fe、Cu 金屬與硼鐵合金，在 Ar 環境中進行高頻熔解後，將鐵水注入至銅製單輥中，製得由 Nd 為 13.0 原子 %、Dy 為 1.0 原子 %、Co 為 2.0 原子 %、Al 為 0.5 原子 %、Cu 為 0.3 原子 %、B 為 6.0 原子 %、其餘為 Fe 所構成之薄板狀母合金。使此母合金於室溫下暴露於 0.11MPa 的氫，使其吸收氫後，邊進行真空排氣下邊加熱至 500℃ 使部分的氫放出，使其冷卻後進行篩濾，作成 50 網目以下之粗粉。

接著，使粗粉以使用高壓氮氣的噴射磨機，微粉碎至質量中值粒徑 6.0μm。使得到之微粉末邊在氮環境下 1.2MA/m 之磁場中進行配向邊在約 100MPa 的壓力下成形

。然後，將此成形體投入 Ar 環境之燒結爐內，於 1060℃ 燒結 2 小時，製作成磁鐵塊（燒結磁鐵體）M3。M3 之組成與 $R^1_{\min}$ 示於表 3。可知（Nd+Dy）量較 $R^1_{\min}$ 大。

對磁鐵塊 M3 以鑽石刀進行全面研削加工成 7×7×7mm 之尺寸後，依序以鹼溶液、純水、硝酸、純水之順序洗淨並乾燥。

接著，於對氧化釹以質量分率 50%與純水混合之混濁液於施加超音波之下使燒結磁鐵體浸漬其中 30 秒。又，氧化釹粉末之平均粒徑為 0.5 μm。將自液中取出之燒結磁鐵體以熱風立即乾燥。此時之氧化釹於燒結磁鐵體表面空間之佔有率為 65%。

對以氧化釹覆蓋之燒結磁鐵體，在 Ar 環境中於 850℃ 下 10 小時之條件下施行吸收處理，再於 510℃ 下進行時效處理 1 小時然後急速冷卻，得到磁鐵。稱此為磁鐵 M3-A。為了對藉由粒界擴散處理所致保磁力之增大進行評價，亦製作未用氧化釹之施行熱處理與時效處理（未施行吸收處理）之磁鐵。稱此為 M3-B。M3-A 與 M3-B 之保磁力與藉由粒界擴散所致保磁力之增大部分示於表 3，可得知藉由粒界擴散處理使保磁力增大 477kA/m。

〔比較例 3〕

以與實施例 3 相同的組成及條件得到薄板狀之母合金。對此母合金以與實施例 3 相同的條件作成爲質量中值徑 3.8 μm 的微粉末，使此微粉末處於大氣中 1.2MA/m 的磁場

中進行配向邊於約 100MPa 的壓力下成形。對此成形體以與實施例 3 相同的條件進行燒結，製作成磁鐵塊（燒結磁鐵體）P3。P3 之組成與 R^1_{min} 示於表 3。與實施例 3 之差異為成形步驟中之環境氣體，其結果，燒結體之氧濃度以 P3 之一方較高。又，可知（Nd+Dy）量較 R^1_{min} 小。

對磁鐵塊 P3 以與實施例 3 相同的條件進行研削，施行粒界擴散處理及時效處理。稱此為 P3-A。為了對藉由粒界擴散處理所致保磁力之增大進行評價，亦製作未用氟化鉍之施行熱處理與時效處理（未施行吸收處理）之磁鐵。稱此為 P3-B。P3-A 與 P3-B 之保磁力與藉由粒界擴散所致保磁力之增大部分示於表 3，可得知於此情況下藉由粒界擴散處理保磁力僅增大 159kA/m。

〔表 3〕

		實施例 3	比較例 3
		M3	P3
母材組成 (原子%)	R^1	13.16	13.16
	T	79.13	78.03
	B	5.99	5.91
	M	0.80	0.79
	O	0.45	1.71
	C	0.39	0.35
	N	0.10	0.03
	R^1_{min}	12.47	13.25
保磁力 (kA/m)	-A（有處理）	1631	1305
	-B（無處理）	1154	1146
	藉由粒界擴散之增大部分	477	159

〔實施例 4〕

藉由片鑄法，用純度 99 重量 % 以上之 Nd、Co、Al、Fe、Cu 金屬與硼鐵合金，在 Ar 環境中進行高頻熔解後，將鐵水注入至銅製單輥中，製得由 Nd 為 13.0 原子 %、Co 為 1.0 原子 %、Al 為 0.2 原子 %、Cu 為 0.2 原子 %、B 為 5.9 原子 %、其餘為 Fe 所構成之薄板狀母合金。使此母合金於室溫下暴露於 0.11MPa 的氫，使其吸收氫後，邊進行真空排氣下邊加熱至 500℃ 使部分的氫放出，使其冷卻後進行篩濾，作成 50 網目以下之粗粉。

接著，使粗粉以使用高壓氮氣的噴射磨機，微粉碎至質量中值粒徑 $4.7\mu\text{m}$ 。使得到之微粉末邊在氮環境下 1.2MA/m 之磁場中進行配向邊在約 100MPa 的壓力下成形。然後，將此成形體投入 Ar 環境之燒結爐內，於 1060℃ 燒結 2 小時，製作成磁鐵塊（燒結磁鐵體）M4。M4 之組成與 $R_{\min}^I$ 示於表 4。可知 Nd 量較 $R_{\min}^I$ 大。

對磁鐵塊 M4 以鑽石刀進行全面研削加工成 $20 \times 10 \times 3\text{mm}$ 之尺寸後，藉由噴砂將表面皮膜除去，再以純水洗淨並乾燥。

接著，製作氧化鎢與氟化鎢以質量分率 70 : 30 調配之混合粉。於對此混合粉以質量分率 50% 與純水混合之混濁液於施加超音波之下使燒結磁鐵體浸漬其中 30 秒。又，氧化鎢與氟化鎢之平均粒徑分別為 $1.0\mu\text{m}$ 、 $2.5\mu\text{m}$ 。將自液中取出之燒結磁鐵體以熱風立即乾燥。此時之混合粉於燒結磁鐵體表面空間之佔有率為 55%。

對以混合粉覆蓋之燒結磁鐵體，在 Ar 環境中於 875℃ 下 5 小時之條件下施行吸收處理，再於 500℃ 下進行時效處理 1 小時然後急速冷卻，得到磁鐵。稱此為磁鐵 M4-A。爲了對藉由粒界擴散處理所致保磁力之增大進行評價，亦製作未用上述混合粉之施行熱處理與時效處理（未施行吸收處理）之磁鐵。稱此為 M4-B。M4-A 與 M4-B 之保磁力與藉由粒界擴散所致保磁力之增大部分示於表 4，可得知藉由粒界擴散處理使保磁力增大 318kA/m。

〔比較例 4〕

以與實施例 4 相同的組成及條件得到薄板狀之母合金。對此母合金以與實施例 4 相同的條件作成 50 網目以下之粗粉。於此粗粉中混合以 0.1 質量 % 比例之蒸餾碳（retort carbon）。接著，對混合粉以與實施例 4 相同之條件經微粉碎、磁場中成形-燒結之各步驟製作得磁鐵塊（燒結磁鐵體）P4。P4 之組成與 R^1_{min} 示於表 4。可知 Nd 量較 R^1_{min} 小。

對磁鐵塊 P4 以與實施例 4 相同之條件研削，並施行粒界擴散處理及時效處理。得到之磁鐵稱為 P4-A。爲了對藉由粒界擴散處理所致保磁力之增大進行評價，亦製作未用上述混合粉之施行熱處理與時效處理（未施行吸收處理）之磁鐵。稱此為 P4-B。P4-A 與 P4-B 之保磁力與藉由粒界擴散所致保磁力之增大部分示於表 4，可得知藉由粒界擴散處理僅使保磁力僅增大 95kA/m。

〔 表 4 〕

		實施例 4	比較例 4
		M4	P4
母材組成 (原子%)	R^I	12.69	12.69
	T	80.29	79.77
	B	5.91	5.87
	M	0.40	0.40
	O	0.30	0.32
	C	0.29	0.84
	N	0.15	0.14
	R^I_{min}	12.35	12.73
保磁力 (kA/m)	-A (有處理)	1313	1058
	-B (無處理)	995	963
	藉由粒界擴散之增大部分	318	95

〔 實 施 例 5 〕

藉由片鑄法，用純度 99 重量 % 以上之 Nd、Pr、Tb、Al、Fe、Cu 金屬與硼鐵合金，在 Ar 環境中進行高頻熔解後，將鐵水注入至銅製單輥中，製得由 Nd 為 12.0 原子 %、Pr 為 1.5 原子 %、Tb 為 0.5 原子 %、Al 為 0.2 原子 %、Cu 為 0.2 原子 %、B 為 6.0 原子 %、其餘為 Fe 所構成之薄板狀母合金。使此母合金於室溫下暴露於 0.11MPa 的氫，使其吸收氫後，邊進行真空排氣下邊加熱至 500℃ 使部分的氫放出，使其冷卻後進行篩濾，作成 50 網目以下之粗粉。

接著，使粗粉以使用高壓氮氣的噴射磨機，微粉碎至質量中值粒徑 5.5 μ m。使得到之微粉末邊在氮環境下

1.2 MA/m 之磁場中進行配向邊在約 100 MPa 的壓力下成形。然後，將此成形體投入 Ar 環境之燒結爐內，於 1060℃ 燒結 2 小時，製作成磁鐵塊（燒結磁鐵體）M5。M5 之組成與 $R_{\min}^I$ 示於表 5。可知（Nd+Pr+Tb）量較 $R_{\min}^I$ 大。

對磁鐵塊 M5 以鑽石刀進行全面研削加工成 20×10×4 mm 之尺寸後，依序以鹼溶液、純水、硝酸、純水之順序洗淨並乾燥。

接著，於對氧氟化鎢以質量分率 40% 與純水混合之混濁液於施加超音波之下使燒結磁鐵體浸漬其中 30 秒。又，氧氟化鎢粉末之平均粒徑為 1.5 μm。將自液中取出之燒結磁鐵體以熱風立即乾燥。此時之氧氟化鎢於燒結磁鐵體表面空間之佔有率為 45%。

對以氧氟化鎢覆蓋之燒結磁鐵體，在 Ar 環境中於 850℃ 下 12 小時之條件下施行吸收處理，再於 490℃ 下進行時效處理 1 小時然後急速冷卻，得到之磁鐵。稱此為磁鐵 M5-A。為了對藉由粒界擴散處理所致保磁力之增大進行評價，亦製作未用氧氟化鎢之施行熱處理與時效處理（未施行吸收處理）之磁鐵。稱此為 M5-B。M5-A 與 M5-B 之保磁力與藉由粒界擴散所致保磁力之增大部分示於表 5，可得知藉由粒界擴散處理保磁力增大 398 kA/m。

〔比較例 5〕

以與實施例 5 相同的組成及條件得到薄板狀之母合金。對此母合金以與實施例 5 相同的條件作成 50 網目以下

之粗粉。對此粗粉，以於氮環境中 200℃ 下 4 小時之條件施行局部氮化處理。再對經氮化之粗粉以與實施例 5 相同之條件經微粉碎、磁場中成形-燒結之各步驟製作得磁鐵塊（燒結磁鐵體）P5。P5 之組成與 R^I_{min} 示於表 5。可知（Nd+Pr+Tb）量較 R^I_{min} 小。

對磁鐵塊 P5 以與實施例 5 相同之條件研削，並施行粒界擴散處理及時效處理。得到之磁鐵稱為 P5-A。為了對藉由粒界擴散處理所致保磁力之增大進行評價，亦製作未用上述氧氟化鎢之施行熱處理與時效處理（未施行吸收處理）之磁鐵。稱此為 P5-B。P5-A 與 P5-B 之保磁力與藉由粒界擴散所致保磁力之增大部分示於表 5。此情況，可得知藉由粒界擴散處理僅使保磁力僅增大 144 kA/m。

[表 5]

		實施例 5	比較例 5
		M5	P5
母材組成 (原子%)	R^I	13.16	13.16
	T	79.71	77.19
	B	6.01	5.82
	M	0.40	0.39
	O	0.63	0.62
	C	0.40	0.40
	N	0.10	0.95
	R^I_{min}	12.60	13.18
保磁力 (kA/m)	-A (有處理)	1512	1218
	-B (無處理)	1114	1074
	藉由粒界擴散之增大部分	398	144

〔實施例 6〕

藉由片鑄法，用純度 99 重量 % 以上之 Nd、Al、Fe、Cu 金屬與硼鐵合金，在 Ar 環境中進行高頻熔解後，將鐵水注入至銅製單輥中，製得由 Nd 為 13.4 原子 %、Al 為 0.2 原子 %、Cu 為 0.2 原子 %、B 為 7.0 原子 %、其餘為 Fe 所構成之薄板狀母合金。使此母合金於室溫下暴露於 0.11MPa 的氫，使其吸收氫後，邊進行真空排氣下邊加熱至 500℃ 使部分的氫放出，使其冷卻後進行篩濾，作成 50 網目以下之粗粉。

接著，使粗粉以使用高壓氮氣的噴射磨機，微粉碎至質量中值粒徑 5.0 μ m。使得到之微粉末邊在氮環境下 1.2MA/m 之磁場中進行配向邊在約 100MPa 的壓力下成形。然後，將此成形體投入 Ar 環境之燒結爐內，於 1060℃ 燒結 2 小時，製作成磁鐵塊（燒結磁鐵體）M6。M6 之組成與 R_{min}^I 示於表 6。可知 Nd 量較 R_{min}^I 大。

對磁鐵塊 M6 以鑽石刀進行全面研削加工成 7×7×5mm 之尺寸後，依序以鹼溶液、純水、硝酸、純水之順序洗淨並乾燥。

接著，製作氟化鎢與氧化釹以質量分率 60：40 調配之混合粉。於對此混合粉以質量分率 50% 與乙醇混合之混濁液於施加超音波之下使燒結磁鐵體浸漬其中 30 秒。又，氟化鎢與氧化釹之平均粒徑分別為 2.0 μ m、1.0 μ m。將自液中取出之燒結磁鐵體放置於真空乾燥器中，於室溫下於以旋轉泵排氣環境下乾燥 30 分鐘。此時之混合粉於燒

結磁鐵體表面空間之佔有率為 50%。

對以混合粉覆蓋之燒結磁鐵體，在 Ar 環境中於 850℃ 下 8 小時之條件下施行吸收處理，再於 530℃ 下進行時效處理 1 小時然後急速冷卻，得到本發明之磁鐵。稱此為磁鐵 M6-A。為了對藉由粒界擴散處理所致保磁力之增大進行評價，亦製作未用上述混合粉之施行熱處理與時效處理（未施行吸收處理）之磁鐵。稱此為 M6-B。M6-A 與 M6-B 之保磁力與藉由粒界擴散所致保磁力之增大部分示於表 6，可得知藉由粒界擴散處理保磁力增大 477kA/m。

〔比較例 6〕

藉由片鑄法，用純度 99 重量%以上之 Nd、Al、Fe、Cu 金屬與硼鐵合金，在 Ar 環境中進行高頻熔解後，將鐵水注入至銅製單輥中，製得由 Nd 為 13.4 原子%、Al 為 0.2 原子%、Cu 為 0.2 原子%、B 為 5.8 原子%、其餘為 Fe 所構成之薄板狀母合金。此母合金之組成與實施例 6 比較，B 減少 1.2 原子%（Fe 則增加 1.2 原子%）。對此母合金以與實施例 6 相同之條件進行粉碎、成形、燒結，製作磁鐵塊（燒結磁鐵體）P6。P6 之組成與 R_{min}^I 示於表 6。可知 Nd 量較 R_{min}^I 小。

對磁鐵塊 P6 以與實施例 6 相同的條件研削，並施行粒界擴散處理及時效處理。得到之磁鐵稱為 P6-A。為對藉由粒界擴散處理所致保磁力之增大進行評價，亦製作未用上述混合粉之施行熱處理與時效處理（未施行吸收處理

）之磁鐵。稱此為 P6-B。P6-A 與 P6-B 之保磁力與藉由粒界擴散所致保磁力之增大部分示於表 6。此情況下，可得知藉由粒界擴散處理保磁力僅增大 278kA/m。

[表 6]

		實施例 6	比較例 6
		M6	P6
母材組成 (原子%)	R ¹	12.53	12.53
	T	79.06	80.32
	B	6.99	5.79
	M	0.40	0.40
	O	0.68	0.66
	C	0.35	0.35
	N	0.03	0.04
	R ¹ _{min}	12.44	12.57
保磁力 (kA/m)	-A (有處理)	1464	1249
	-B (無處理)	987	971
	藉由粒界擴散之增大部分	477	278

[實施例 7]

藉由片鑄法，用純度 99 重量 % 以上之 Nd、Fe、Co、Zn、In、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta、W 之金屬、V、B、P 之鐵合金、Si、S，在 Ar 環境中進行高頻熔解後，將鐵水注入至銅製單輥中，製得由 Nd 為 14.0 原子 %、Co 為 2.0 原子 %、B 為 6.2 原子 %、M 為 0.4 原子 % (M=Zn、In、Si、P、S、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta、W) 其餘為 Fe 所構成之薄

板狀母合金。使此母合金於室溫下暴露於 0.11MPa 的氫，使其吸收氫後，邊進行真空排氣下邊加熱至 500℃ 使部分的氫放出，使其冷卻後進行篩濾，作成 50 網目以下之粗粉。

接著，使粗粉以使用高壓氮氣的噴射磨機，微粉碎至質量中值粒徑 $5.0 \pm 0.4 \mu\text{m}$ 。使得到之微粉末邊在氮環境下 1.2MA/m 之磁場中進行配向邊在約 100MPa 的壓力下成形。然後，將此成形體投入 Ar 環境之燒結爐內，於 1060℃ 燒結 2 小時，製作成磁鐵塊（燒結磁鐵體）M7-1~23。又，M7-1~23 係對應於添加之元素的種類（依 Zn、In、Si、P、S、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta、W 之順序）。M7-1~23 之組成與 $R^I_{\min}$ 示於表 7~10。可知任一者之 Nd 量較 $R^I_{\min}$ 大。

對磁鐵塊 M7-1~23 以鑽石刀進行全面研削加工成 7×7×7mm 之尺寸後，依序以鹼溶液、純水、硝酸、純水之順序洗淨並乾燥。

接著，於對氟化鎢以質量分率 50% 與乙醇混合之混濁液於施加超音波之下使燒結磁鐵體浸漬其中 30 秒。又，上述化合物粉末之平均粒徑為 $2.5 \mu\text{m}$ 。將自液中取出之燒結磁鐵體放置於真空乾燥器中，於室溫下於以旋轉泵排氣環境下乾燥 30 分鐘。此時之氟化鎢於燒結磁鐵體表面空間之佔有率為 45%。

對以氟化鎢覆蓋之燒結磁鐵體，在 Ar 環境中於 800

℃ 下 15 小時之條件下施行吸收處理，再於 500℃ 下進行時效處理 1 小時然後急速冷卻，得到磁鐵。分別稱此等為磁鐵 M7-1~23-A。為了對藉由粒界擴散處理所致保磁力之增大進行評價，亦製作未用氟化鎢之施行熱處理與時效處理（未施行吸收處理）之磁鐵。稱此為 M7-1~23-B。M7-1~23-A 與 M7-1~23-B 之保磁力與藉由粒界擴散所致保磁力之增大部分示於表 7~10，可得知藉由粒界擴散處理保磁力增大 298~637kA/m。

〔表 7〕

		實施例 7					
		M7-1	M7-2	M7-3	M7-4	M7-5	M7-6
母材組成 (原子%)	R ^I	13.16	13.25	13.32	13.04	13.25	13.19
	T	79.33	79.51	79.19	79.35	79.48	79.06
	B	6.19	6.19	6.14	6.24	6.25	6.17
	M	Zn	In	Si	P	S	Ti
		0.30	0.25	0.45	0.33	0.15	0.41
	O	0.65	0.80	0.84	0.79	0.84	0.66
	C	0.29	0.39	0.39	0.29	0.29	0.29
	N	0.15	0.10	0.02	0.04	0.12	0.02
	R ^I _{min}	12.55	12.68	12.66	12.56	12.65	12.47
保磁力 (kA/m)	-A(有處理)	1345	1361	1401	1329	1377	1393
	-B(無處理)	947	963	995	923	947	939
	藉由粒界擴散之增大部分	398	398	406	406	430	454

〔 表 8 〕

		實施例 7					
		M7-7	M7-8	M7-9	M7-10	M7-11	M7-12
母材組成 (原子%)	R ¹	13.21	13.17	13.19	13.30	13.22	13.21
	T	79.16	79.35	79.25	79.10	79.18	79.23
	B	6.13	6.09	6.19	6.18	6.18	6.18
	M	V	Cr	Mn	Ni	Ga	Ge
		0.40	0.39	0.36	0.40	0.40	0.40
	O	0.70	0.78	0.75	0.75	0.79	0.81
	C	0.28	0.29	0.30	0.30	0.30	0.29
	N	0.03	0.04	0.06	0.03	0.04	0.06
	R ¹ _{min}	12.50	12.57	12.56	12.54	12.58	12.60
保磁力 (kA/m)	-A(有處理)	1552	1488	1424	1337	1687	1456
	-B(無處理)	979	987	955	923	1050	995
	藉由粒界擴 散之增大部分	573	501	469	414	637	461

〔 表 9 〕

		實施例 7					
		M7-13	M7-14	M7-15	M7-16	M7-17	M7-18
母材組成 (原子%)	R ¹	13.16	13.14	13.16	13.30	13.22	13.26
	T	79.22	79.30	79.19	79.09	79.39	79.31
	B	6.19	6.09	6.18	6.18	6.23	6.24
	M	Zr	Nb	Mo	Pd	Ag	Cd
		0.40	0.41	0.40	0.40	0.37	0.26
	O	0.72	0.70	0.69	0.75	0.62	0.61
	C	0.27	0.32	0.31	0.22	0.53	0.43
	N	0.09	0.04	0.05	0.08	0.20	0.18
	R ¹ _{min}	12.54	12.54	12.52	12.52	12.72	12.63
保磁力 (kA/m)	-A(有處理)	1576	1552	1504	1480	1528	1504
	-B(無處理)	1003	979	995	1027	1003	939
	藉由粒界擴 散之增大部分	573	573	509	453	525	565

〔 表 10 〕

		實施例 7				
		M7-19	M7-20	M7-21	M7-22	M7-23
母材組成 (原子%)	R ¹	13.30	13.31	13.09	13.30	13.21
	T	79.24	79.49	78.99	79.10	79.11
	B	6.19	6.11	6.17	6.18	6.17
	M	Sn	Sb	Hf	Ta	W
		0.40	0.41	0.40	0.40	0.40
	O	0.65	0.76	0.62	0.72	0.81
	C	0.25	0.32	0.19	0.24	0.32
	N	0.06	0.12	0.09	0.11	0.04
保磁力 (kA/m)	R ¹ _{min}	12.46	12.63	12.42	12.54	12.61
	-A(有處理)	1448	1353	1544	1576	1480
	-B(無處理)	1003	955	995	971	987
	藉由粒界擴 散之增大部分	445	398	549	605	493

〔 實施例 8 〕

藉由片鑄法，用純度 99 重量 % 以上之 Nd、Al、Fe、Cu 金屬與硼鐵合金，在 Ar 環境中進行高頻熔解後，將鐵水注入至銅製單輥中，製得由 Nd 為 14.2 原子 %、Al 為 0.5 原子 %、Cu 為 0.1 原子 %、B 為 6.0 原子 %、其餘為 Fe 所構成之薄板狀母合金。使此母合金於室溫下暴露於 0.11MPa 的氫，使其吸收氫後，邊進行真空排氣下邊加熱至 500℃ 使部分的氫放出，使其冷卻後進行篩濾，作成 50 網目以下之粗粉。

接著，使粗粉以使用高壓氮氣的噴射磨機，微粉碎至質量中值粒徑 6.0μm。使得到之微粉末邊在氮環境下

1.2MA/m 之磁場中進行配向邊在約 100MPa 的壓力下成形。然後，將此成形體投入 Ar 環境之燒結爐內，於 1060℃ 燒結 2 小時，製作成磁鐵塊（燒結磁鐵體）M8。M8 之組成與 R^1_{min} 示於表 11。可知 Nd 量較 R^1_{min} 大。

對磁鐵塊 M8 以鑽石刀進行全面研削加工成 10×10×5mm 之尺寸後，依序以鹼溶液、純水、硝酸、純水之順序洗淨並乾燥。

接著，製作碳化鎢 3 質量%、氮化鎢 2 質量%、硼化鎢 10 質量%、矽化鎢 5 質量%、氫氧化鋁 12 質量%、氫化鎢 8 質量%、其餘為氟化鎢所構成的混合粉。將此混合粉以質量分率 50% 與乙醇混合之混濁液於施加超音波之下使燒結磁鐵體浸漬其中 30 秒。又，上述粉末之平均粒徑為 0.5~5.5 μ m。將自液中取出之燒結磁鐵體以熱風立即乾燥。此時之混合粉於燒結磁鐵體表面空間之佔有率為 85%。

對以混合粉覆蓋之燒結磁鐵體，在 Ar 環境中於 800℃ 下 20 小時之條件下施行吸收處理，再於 530℃ 下進行時效處理 1 小時然後急速冷卻，得到磁鐵。稱此為磁鐵 M8-A。為了對藉由粒界擴散處理所致保磁力之增大進行評價，亦製作未用上述混合粉之施行熱處理與時效處理（未施行吸收處理）之磁鐵。稱此為 M8-B。M8-A 與 M8-B 之保磁力與藉由粒界擴散所致保磁力之增大部分示於表 11，可得知藉由粒界擴散處理保磁力增大 676kA/m。

〔實施例 9〕

藉由片鑄法，用純度 99 重量 % 以上之 Nd、Pr、Dy、Al、Fe、Cu 金屬與硼鐵合金，在 Ar 環境中進行高頻熔解後，將鐵水注入至銅製單輥中，製得由 Nd 為 12.0 原子 %、Pr 為 1.0 原子 %、Dy 為 1.0 原子 %、Al 為 0.2 原子 %、Cu 為 0.1 原子 %、B 為 5.8 原子 %、其餘為 Fe 所構成之薄板狀母合金。使此母合金於室溫下暴露於 0.11MPa 的氫，使其吸收氫後，邊進行真空排氣下邊加熱至 500℃ 使部分的氫放出，使其冷卻後進行篩濾，作成 50 網目以下之粗粉。

接著，使粗粉以使用高壓氮氣的噴射磨機，微粉碎至質量中值粒徑 $4.5\mu\text{m}$ 。使得到之微粉末邊在氮環境下 1.2MA/m 之磁場中進行配向邊在約 100MPa 的壓力下成形。然後，將此成形體投入 Ar 環境之燒結爐內，於 1060℃ 燒結 2 小時，製作成磁鐵塊（燒結磁鐵體）M9。M9 之組成與 $R_{\min}^I$ 示於表 11。可知（Nd+Pr+Dy）量較 $R_{\min}^I$ 大。

對磁鐵塊 M9 以鑽石刀進行全面研削加工成 $20\times 20\times 5\text{mm}$ 之尺寸後，依序以鹼溶液、純水、硝酸、純水之順序洗淨並乾燥。

接著，製作氟化鎢、氟化釹、氟化鐳以質量分率 60：20：20 調配之混合粉。於對此混合粉以質量分率 50% 與純水混合之混濁液於施加超音波之下使燒結磁鐵體浸漬其中 30 秒。又，氟化鎢、氟化釹、氟化鐳之平均粒徑分別為 $1.5\mu\text{m}$ 、 $4.5\mu\text{m}$ 、 $3.0\mu\text{m}$ 。將自液中取出之燒結磁鐵體用熱風立即乾燥。此時之混合粉於燒結磁鐵體表面空間之佔有

率為 50%。

對於藉混合粉覆蓋的燒結磁鐵體，施以 Ar 環境氣體中 800℃ 下 15 小時的條件之吸收處理。

對此燒結磁鐵體，再以上述條件使混合粉存在於燒結磁鐵體表面，以相同條件施行熱處理。對施行 2 次粒界擴散處理之燒結磁鐵體再於 470℃ 下進行時效處理 1 小時然後急速冷卻，得到磁鐵。稱此為磁鐵 M9-A。為了對藉由粒界擴散處理所致保磁力之增大進行評價，亦製作未用上述混合粉之施行熱處理與時效處理（未施行吸收處理）之磁鐵。稱此為 M9-B。M9-A 與 M9-B 之保磁力與藉由粒界擴散所致保磁力之增大部分示於表 11，可得知藉由粒界擴散處理保磁力增大 716kA/m。

又，若著眼於上述混合粉之稀土類成分，為 Tb 佔全稀土類之 60 質量%、Nd+Pr（Nd 及 Pr 之合計）佔 40 質量%。吾人認為，此遠低於 M9 中之稀土類成分中之 Nd+Pr（Nd 及 Pr 之合計）的比例（約 90 質量%），與燒結磁鐵體比較，混合粉中所含有之 Tb 濃度高（M9 中未含有），其導致 Tb 可有效率地被吸收於燒結磁鐵體內，其結果可得到高度保磁力增大效果。

〔 表 11 〕

		實施例 8	比較例 9
		M8	P9
母材組成 (原子%)	R ^I	13.28	13.09
	T	79.08	80.33
	B	5.99	5.76
	M	0.60	0.30
	O	0.53	0.30
	C	0.32	0.29
	N	0.21	0.15
	R ^I _{min}	12.55	12.36
保磁力 (kA/m)	-A(有處理)	1623	1822
	-B(無處理)	947	1106
	藉由粒界擴散之增大部分	576	716

〔 實施例 10 及 比較例 10 〕

藉由片鑄法，用純度 99 重量 % 以上之 Nd、Dy、Al、Fe、Cu 金屬與硼鐵合金，在 Ar 環境中進行高頻熔解後，將鐵水注入至銅製單輥中，製得由 Nd 為 13.5 原子 %、Dy 為 1.5 原子 %、Al 為 0.2 原子 %、Cu 為 0.2 原子 %、B 為 5.9 原子 %、其餘為 Fe 所構成之薄板狀母合金。使此母合金於室溫下暴露於 0.11MPa 的氫，使其吸收氫後，邊進行真空排氣下邊加熱至 500℃ 使部分的氫放出，使其冷卻後進行篩濾，作成 50 網目以下之粗粉。又，另外對此粗粉於乙炔氣中 50℃、100℃、150℃、200℃ 之各溫度下處理 4 小時的條件下施行碳化處理製作粗粉。

接著，使粗粉以使用高壓氮氣的噴射磨機，微粉碎至質量中值粒徑 5.0μm。使得到之微粉末邊在氮環境下

1.2 MA/m 之磁場中進行配向邊在約 100 MPa 的壓力下成形。然後，將此成形體投入 Ar 環境之燒結爐內，於 1060℃ 燒結 2 小時，製作成磁鐵塊（燒結磁鐵體）。對應於粗粉碳化處理時之溫度 50℃、100℃、150℃、200℃ 分別稱各磁鐵塊為 M10-2、M10-3、P10-1、P10-2，未碳化處理之粗粉所得之磁鐵塊稱 M10-1。M10-1~3、P10-1~2 之組成與 $R^1_{\min}$ 示於表 12。可知 M10-1~3 之 (Nd+Dy) 量較 $R^1_{\min}$ 大，P10-1~2 之 (Nd+Dy) 量較 $R^1_{\min}$ 小。

對磁鐵塊 M10-1~3、P10-1~2 以鑽石刀進行全面研削加工成 40×20×4 mm 之尺寸後，依序以鹼溶液、純水、硝酸、純水之順序洗淨並乾燥。

接著，製作氟化鎢與氫氧化鋁以質量分率 90：10 調配之混合粉。於對此混合粉以質量分率 50% 與純水混合之混濁液於施加超音波之下使燒結磁鐵體浸漬其中 30 秒。又，氟化鎢與氫氧化鋁之平均粒徑分別為 2.0 μm、1.0 μm。將自液中取出之燒結磁鐵體用熱風立即乾燥。此時之混合粉於燒結磁鐵體表面空間之佔有率為 65%。

對以混合粉覆蓋之燒結磁鐵體，在 Ar 環境中於 820℃ 下 14 小時之條件下施行吸收處理，再於 510℃ 下進行時效處理 1 小時然後急速冷卻，得到磁鐵。分別稱此等為磁鐵 M10-1A~3A、P10-1A~2A。為了對藉由粒界擴散處理所致保磁力之增大進行評價，亦製作未用混合粉之施行熱處理與時效處理（未施行吸收處理）之磁鐵。稱此為 M10-1B~3B、P10-1B~2B。M10-1A~3A、P10-1A~2A 與 M10-

1B~3B、P10-1B~2B 之保磁力與藉由粒界擴散所致保磁力之增大部分示於表 12，可得知 ($\text{Nd}+\text{Dy}$) 量較 $R^1_{\min}$ 大之 M10-1A~3A 藉由粒界擴散處理保磁力增大 310kA/m 以上，相對於此，($\text{Nd}+\text{Dy}$) 量較 $R^1_{\min}$ 小之 P10-1A~2A 藉由粒界擴散處理保磁力僅增大 143 或 120kA/m。

〔表 12〕

		實施例 10			比較例 10	
		M10-1	M10-2	M10-3	P10-1	P10-2
母材組成 (原子%)	R^1	14.10	14.12	14.09	14.07	14.13
	T	78.38	77.61	76.98	76.37	76.14
	B	5.88	5.82	5.77	5.73	5.71
	M	0.40	0.39	0.39	0.39	0.39
	O	0.68	0.67	0.68	0.67	0.66
	C	0.35	1.24	1.85	2.53	2.85
	N	0.21	0.20	0.22	0.22	0.21
	$R^1_{\min}$	12.68	13.27	13.71	14.16	14.36
保磁力 (kA/m)	-A(有處理)	1512	1504	1472	1273	1218
	-B(無處理)	1194	1194	1162	1130	1098
	藉由粒界擴散 之增大部分	318	310	310	143	120

〔實施例 11 及比較例 11〕

藉由片鑄法，用純度 99 重量%以上之 Nd、Al、Fe、Cu 金屬與硼鐵合金，在 Ar 環境中進行高頻熔解後，將鐵水注入至銅製單輥中，製得由 Nd 為 15.0 原子%、Al 為 0.2 原子%、Cu 為 0.2 原子%、B 為 6.0 原子%、其餘為 Fe 所構成之薄板狀母合金。使此母合金於室溫下暴露於

0.11MPa 的氫，使其吸收氫後，邊進行真空排氣下邊加熱至 500℃ 使部分的氫放出，使其冷卻後進行篩濾，作成 50 網目以下之粗粉。

接著，使粗粉以使用高壓氮氣的噴射磨機，微粉碎至質量中值粒徑 $5.2\mu\text{m}$ 。使此微粉末在大氣中、室溫下放置 0、24、48、72、96 小時，使其緩緩氧化。得到之各微粉末邊在氮環境下 1.2MA/m 之磁場中進行配向邊在約 100MPa 的壓力下成形。然後，將此成形體投入 Ar 環境之燒結爐內，於 1060℃ 燒結 2 小時，製作成磁鐵塊（燒結磁鐵體）。對應於使微粉緩緩氧化處理時的時間 0、24、48、72、96 小時之各磁鐵分別稱為 M11-1、M11-2、M11-3、P11-1、P11-2。M11-1~3、P11-1~2 之組成與 $R^I_{\min}$ 示於表 13。可知 M11-1~3 之 Nd 量較 $R^I_{\min}$ 大，P11-1~2 之 Nd 量較 $R^I_{\min}$ 小。

對磁鐵塊 M11-1~3、P11-1~2 以鑽石刀進行全面研削加工成 $20\times 20\times 3\text{mm}$ 之尺寸後，依序以鹼溶液、純水、硝酸、純水之順序洗淨並乾燥。

接著，對氟化鋇以質量分率 50% 與純水混合之混濁液於施加超音波之下使燒結磁鐵體浸漬其中 30 秒。又，氟化鋇之平均粒徑為 $2.3\mu\text{m}$ 。將自液中取出之燒結磁鐵體用熱風立即乾燥。此時之氟化鋇於燒結磁鐵體表面空間之佔有率為 40%。

對以氟化鋇覆蓋之燒結磁鐵體，在 Ar 環境中於 850℃ 下 10 小時之條件下施行吸收處理，再於 530℃ 下進行時

效處理 1 小時然後急速冷卻，得到磁鐵。稱此等為磁鐵 M11-1A~3A、P11-1A~2A。為了對藉由粒界擴散處理所致保磁力之增大進行評價，亦製作未用氟化鉍之施行熱處理與時效處理（未施行吸收處理）之磁鐵。稱此為 M11-1B~3B、P11-1B~2B。M11-1A~3A、P11-1A~2A 與 M11-1B~3B、P11-1B~2B 之保磁力與藉由粒界擴散所致保磁力之增大部分示於表 13，可得知 Nd 量較 R^1_{min} 大之 M11-1A~3A 藉由粒界擴散處理保磁力增大 533kA/m 以上，相對於此，Nd 量較 R^1_{min} 小之 P11-1A~2A 藉由粒界擴散處理保磁力僅增大 262 或 103kA/m。

〔表 13〕

		實施例 11			比較例 11	
		M11-1	M11-2	M11-3	P11-1	P11-2
母材組成 (原子%)	R^1	14.43	14.45	14.43	14.45	14.43
	T	77.97	77.09	76.05	75.45	74.23
	B	5.95	5.88	5.81	5.76	5.67
	M	0.40	0.39	0.39	0.38	0.38
	O	0.62	1.57	2.70	3.36	3.75
	C	0.54	0.53	0.55	0.56	0.54
	N	0.10	0.08	0.09	0.08	1.00
	R^1_{min}	12.69	13.31	14.10	14.55	15.42
保磁力 (kA/m)	-A(有處理)	1592	1552	1520	1241	1066
	-B(無處理)	995	995	987	979	963
	藉由粒界擴散 之增大部分	597	557	533	262	103

〔實施例 12 及比較例 12〕

藉由片鑄法，用純度 99 重量 % 以上之 Nd、Pr、Al、Fe、Cu 金屬與硼鐵合金，在 Ar 環境中進行高頻熔解後，將鐵水注入至銅製單輥中，製得由 Nd 為 13.0 原子 %、Pr 為 1.0 原子 %、Al 為 0.2 原子 %、Cu 為 0.2 原子 %、B 為 11.0、10.0、9.0、8.0、7.0、6.0、5.0 原子 %、其餘為 Fe 所構成之薄板狀母合金。使此母合金於室溫下暴露於 0.11MPa 的氫，使其吸收氫後，邊進行真空排氣下邊加熱至 500℃ 使部分的氫放出，使其冷卻後進行篩濾，作成 50 網目以下之粗粉。

接著，使粗粉以使用高壓氮氣的噴射磨機，微粉碎至質量中值粒徑 4.8~5.2 μm 。使得到之各微粉末邊 1.2MA/m 之磁場中進行配向邊在約 100MPa 的壓力下成形。然後，將此成形體投入 Ar 環境之燒結爐內，於 1060℃ 燒結 2 小時，製作成磁鐵塊（燒結磁鐵體）。對應於母合金之 B 量 11.0、10.0、9.0、8.0、7.0、6.0、5.0 原子 % 之各磁鐵塊分別稱為 M12-1、M12-2、M12-3、M12-4、P12-1、P12-2、P12-3。M12-1~4 之組成與 R_{min}^I 示於表 14，P12-1~3 之組成與 R_{min}^I 示於表 15。可知 M12-1~4 之 (Nd+Pr) 量較 R_{min}^I 大，P12-1~3 之 (Nd+Pr) 量較 R_{min}^I 小。

對磁鐵塊 M12-1~4、P12-1~3 以鑽石刀進行全面研削加工成 10×20×3.5mm 之尺寸後，依序以鹼溶液、純水、硝酸、純水之順序洗淨並乾燥。

接著，對氟化鎢以質量分率 50% 與純水混合之混濁液於施加超音波之下使燒結磁鐵體浸漬其中 30 秒。又，氟

化鎢之平均粒徑為 $2.0\mu\text{m}$ 。將自液中取出之燒結磁鐵體用熱風立即乾燥。此時之氟化鎢於燒結磁鐵體表面空間之佔有率為 45%。

對以氟化鎢覆蓋之燒結磁鐵體，在 Ar 環境中於 820°C 下 12 小時之條件下施行吸收處理，再於 490°C 下進行時效處理 1 小時然後急速冷卻，得到磁鐵。稱此等為磁鐵 M12-1A~4A、P12-1A~3A。為了對藉由粒界擴散處理所致保磁力之增大進行評價，亦製作未用氟化鎢之施行熱處理與時效處理（未施行吸收處理）之磁鐵。稱此為 M12-1B~4B、P12-1B~3B。M12-1A~4A 與 M12-1B~4B 之保磁力與藉由粒界擴散所致保磁力之增大部分示於表 14，P12-1A~3A 與 P12-1B~3B 之保磁力與藉由粒界擴散所致保磁力之增大部分示於表 15，可得知（Nd+Pr）量較 $R_{\text{min}}^{\text{I}}$ 大之 M12-1A~4A 藉由粒界擴散處理保磁力增大 310kA/m 以上，相對於此，（Nd+Pr）量較 $R_{\text{min}}^{\text{I}}$ 小之 P12-1A~3A 藉由粒界擴散處理保磁力僅增大 215、151 或 159kA/m 。

〔 表 14 〕

		實施例 12			
		M12-1	M12-2	M12-3	M12-4
母材組成 (原子%)	R ¹	13.08	13.09	13.10	13.08
	T	73.66	74.67	75.69	76.67
	B	10.86	9.88	8.89	7.90
	M	0.39	0.40	0.40	0.40
	O	1.30	1.33	1.33	1.34
	C	0.44	0.44	0.45	0.46
	N	0.26	0.25	0.26	0.26
	R ¹ _{min}	12.65	12.77	12.89	13.01
保磁力 (kA/m)	-A(有處理)	1353	1337	1321	1321
	-B(無處理)	1035	1011	1011	1003
	藉由粒界擴散 之增大部分	318	326	310	318

〔 表 15 〕

		比較例 12		
		P12-1	P12-2	P12-3
母材組成 (原子%)	R ¹	13.09	13.08	13.09
	T	77.66	78.60	79.65
	B	6.92	5.92	4.94
	M	0.40	0.39	0.40
	O	1.35	1.32	1.34
	C	0.45	0.45	0.46
	N	0.25	0.24	0.26
	R ¹ _{min}	13.11	13.20	13.34
保磁力 (kA/m)	-A(有處理)	1210	1122	1098
	-B(無處理)	995	971	939
	藉由粒界擴散 之增大部分	215	151	159

藉由片鑄法，用純度 99 重量 % 以上之 Nd、Al、Fe、Cu 金屬與硼鐵合金，在 Ar 環境中進行高頻熔解後，將鐵水注入至銅製單輥中，製得由 Nd 為 17.0、16.0、15.0、14.0、13.0、12.0 原子 %、Al 為 0.2 原子 %、Cu 為 0.2 原子 %、B 為 6.0 原子 %、其餘為 Fe 所構成之薄板狀母合金。使此母合金於室溫下暴露於 0.11MPa 的氫，使其吸收氫後，邊進行真空排氣下邊加熱至 500℃ 使部分的氫放出，使其冷卻後進行篩濾，作成 50 網目以下之粗粉。

接著，使粗粉以使用高壓氮氣的噴射磨機，微粉碎至質量中值粒徑 5.1~5.8 μm 。使得到之各微粉末邊 1.2MA/m 之磁場中進行配向邊在約 100MPa 的壓力下成形。然後，將此成形體投入 Ar 環境之燒結爐內，於 1060℃ 燒結 2 小時，製作成磁鐵塊（燒結磁鐵體）。對應於母合金之 Nd 量 17.0、16.0、15.0、14.0、13.0、12.0 原子 % 之各磁鐵塊分別稱為 M13-1、M13-2、M13-3、M13-4、P13-1、P13-2。M13-1~4、P13-1~2 之組成與 $R^1_{\min}$ 示於表 16。可知 M13-1~4 之 Nd 量較 $R^1_{\min}$ 大，P13-1~2 之 Nd 量較 $R^1_{\min}$ 小。

對磁鐵塊 M13-1~4、P13-1~2 以鑽石刀進行全面研削加工成 20×20×4.5mm 之尺寸後，依序以鹼溶液、純水、硝酸、純水之順序洗淨並乾燥。

接著，製作氟化鎢與硼化鈦（ TbB_6 ）以質量分率 85：15 調配之混合粉。對此混合粉以質量分率 50% 與丙醇混合之混濁液於施加超音波之下使燒結磁鐵體浸漬其中 30

秒。又，氟化鎢與硼化鈮之平均粒徑為 $2.0\mu\text{m}$ 、 $4.2\mu\text{m}$ 。將自液中取出之燒結磁鐵體用熱風立即乾燥。此時之混合粉於燒結磁鐵體表面空間之佔有率為 75%。

對以混合粉覆蓋之燒結磁鐵體，在 Ar 環境中於 800°C 下 15 小時之條件下施行吸收處理，再於 570°C 下進行時效處理 1 小時然後急速冷卻，得到磁鐵。稱此等為磁鐵 M13-1A~4A、P13-1A~2A。為了對藉由粒界擴散處理所致保磁力之增大進行評價，亦製作未用混合粉之施行熱處理與時效處理（未施行吸收處理）之磁鐵。稱此為 M13-1B~4B、P13-1B~2B。M13-1A~4A、P13-1A~2A 與 M13-1B~4B、P13-1B~2B 之保磁力與藉由粒界擴散所致保磁力之增大部分示於表 16，可得知 Nd 量較 $R_{\min}^I$ 大之 M13-1A~4A 藉由粒界擴散處理保磁力增大 342kA/m 以上，相對於此，Nd 量較 $R_{\min}^I$ 小之 P13-1A~2A 藉由粒界擴散處理保磁力僅增大 72 或 8kA/m 。

〔 表 16 〕

		實施例 13				比較例 13	
		M13-1	M13-2	M13-3	M13-4	P13-1	P13-2
母材組成 (原子%)	R ^I	16.22	15.14	14.13	13.10	12.16	11.21
	T	75.06	75.95	76.95	77.90	78.91	79.95
	B	5.87	5.87	5.87	5.86	5.87	5.87
	M	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
	O	0.65	0.63	0.67	0.64	0.65	0.68
	C	0.33	0.33	0.32	0.34	0.33	0.32
	N	0.11	0.12	0.12	0.13	0.12	0.11
	R ^I _{min}	12.58	12.58	12.60	12.60	12.59	12.60
保磁力 (kA/m)	-A(有處理)	1448	1448	1369	1241	828	700
	-B(無處理)	1098	1082	1011	899	756	692
	藉由粒界擴 散之增大部分	350	366	358	342	72	8

【 圖 式 簡 單 說 明 】

圖 1 為依據本發明所製作之磁鐵 M1-A 之以 SEM (掃描式電子顯微鏡) 得到之反射電子影像 (a) 與以 EPMA (Electron Probe Micro Analyser : 電子探針微量分析器) 得到之 F 組成影像 (b) 。

十、申請專利範圍

第 96143445 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 99 年 6 月 21 日修正

99-6-21	修正 補充
年 月 日	

1~3頁

1. 一種稀土類永久磁鐵之製造方法，其特徵為，對由 $R^1_a T_b B_c M_d O_e C_f N_g$ 組成（ R^1 為選自包含 Sc 及 Y 之稀土類元素之 1 種或 2 種以上，T 為選自 Fe 及 Co 之 1 種或 2 種，M 為選自 Al、Cu、Zn、In、Si、P、S、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta 及 W 之 1 種或 2 種以上， $a \sim g$ 為合金之原子%， $12 \leq a \leq 17$ 、 $3 \leq c \leq 15$ 、 $0.01 \leq d \leq 11$ 、 $0.1 \leq e \leq 4$ 、 $0.05 \leq f \leq 3$ 、 $0.01 \leq g \leq 1$ 、其餘為 b）所構成，且 $a \geq 12.5 + (e + f + g) \times 0.67 - c \times 0.11$ 的燒結磁鐵體，在含有選自 R^2 之氧化物、 R^3 之氟化物及 R^4 之氧氟化物之 1 種或 2 種以上（ R^2 、 R^3 及 R^4 分別為選自包含 Y 及 Sc 之稀土類元素之 1 種或 2 種以上）之粉末存在於該燒結磁鐵體表面的狀態下，使該燒結磁鐵體及粉末於該燒結磁鐵體之燒結溫度以下的溫度，在真空或在惰性氣體中施行 1 分鐘~100 小時熱處理，藉此使該粉末中所含有之 R^2 、 R^3 及 R^4 之 1 種或 2 種以上被該燒結磁鐵體吸收。

2. 如申請專利範圍第 1 項之稀土類永久磁鐵之製造方法，其對該燒結磁鐵體施行該熱處理 2 次以上。

[S]

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之稀土類永久磁鐵之

製造方法，其於該熱處理後更進一步於低溫施行時效處理

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之稀土類永久磁鐵之製造方法，其中該 R^1 含有 10 原子%以上之 Nd 及/或 Pr。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之稀土類永久磁鐵之製造方法，其中該 T 含有 50 原子%以上之 Fe。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之稀土類永久磁鐵之製造方法，其中該粉末之平均粒徑為 $100\ \mu\text{m}$ 以下。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之稀土類永久磁鐵之製造方法，其中該 R^2 、 R^3 及 R^4 含有 10 原子%以上之 Dy 及/或 Tb。

8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之稀土類永久磁鐵之製造方法，其中該粉末係用含有 R^3 之氟化物及/或 R^4 之氧氟化物，使 R^3 及/或 R^4 之氟一起被燒結磁鐵體吸收。

9. 如申請專利範圍第 8 項之稀土類永久磁鐵之製造方法，其中，於該含有 R^3 之氟化物及/或 R^4 之氧氟化物的粉末中， R^3 及/或 R^4 含有 10 原子%以上之 Dy 及/或 Tb，且 R^3 及/或 R^4 中之 Nd 與 Pr 的合計濃度較該 R^1 中之 Nd 與 Pr 的合計濃度低。

10. 如申請專利範圍第 8 項之稀土類永久磁鐵之製造方法，其中該含有 R^3 之氟化物及/或 R^4 之氧氟化物的粉末係含有以 R^3 之氟化物與 R^4 之氧氟化物之合計為 10 質量%以上，其餘為含有選自 R^5 (R^5 為選自包含 Sc 及 Y 之稀土類元素之 1 種或 2 種以上) 之碳化物、氮化物、硼化物、

矽化物、氧化物、氫氧化物及氫化物中之 1 種或 2 種以上或此等之複合化合物。

11. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之稀土類永久磁鐵之製造方法，其中將該粉末分散於水系或有機系的溶劑作為漿液，使其存在於該燒結磁鐵體的表面。

12. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之稀土類永久磁鐵之製造方法，其係對該燒結磁鐵體，於使該燒結磁鐵體表面以鹼、酸或有機溶劑之任一種以上洗淨後，進行該熱處理。

13. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之稀土類永久磁鐵之製造方法，其係對該燒結磁鐵體，於將該燒結磁鐵體之表層部以噴砂除去後，進行該熱處理。

14. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之稀土類永久磁鐵之製造方法，其係於該熱處理後進行研削處理或鍍敷或塗裝處理。

圖 1

(a)

(b)

