



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I378477B1

(45)公告日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：101116741

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 31 日

(51)Int. Cl. : *H01F1/057 (2006.01)* *H01F41/02 (2006.01)*  
*H01F1/08 (2006.01)*

(30)優先權：2010/03/31 日本 2010-084206

(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

(56)參考文獻：

TW 200935462A

審查人員：陳文傑

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：15 共 46 頁

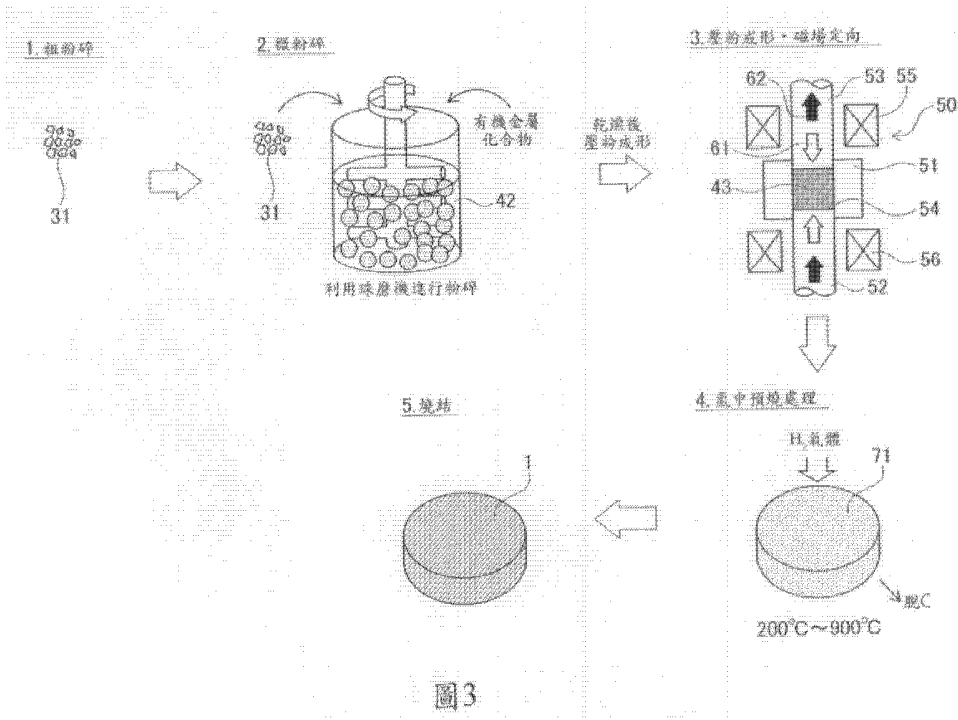
(54)名稱

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的永久磁石及永久磁石之製造方法。

將已粗粉碎之磁石粉末與相當於  $M-(OR)_x$  (式中，M 包括稀土類元素 Nd、Pr、Dy、Tb 內之至少一種，R 係含有烴之取代基，既可為直鏈亦可為支鏈，x 係任意之整數) 之有機金屬化合物一併於溶劑中藉由珠磨機進行粉碎，使有機金屬化合物均勻地附著於磁石粒子表面。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。



## 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，眾所周知永久磁石係藉由接近化學計量組成(例如Nd-Fe-B系磁石中， $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ )而提高磁石特性。因此，進行將製造永久磁石時之磁石原料之各元素之含量設為基於化學計量組成之含量(例如Nd:26.7 wt%，Fe(電解鐵):72.3 wt%，B:1.0 wt%)之處理。

於此，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 $\alpha\text{Fe}$ 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碳或氧結合，導致稀土類元素相對化學計量組成不夠之狀態。進而，若 $\alpha\text{Fe}$ 在燒結後亦殘存於磁石中，則會導致磁石之磁特性之下降。

因此，考慮使磁石原料中所含之稀土類元素之含量預先多於基於化學計量組成之含量。然而，於該方法中，於粉碎磁石原料後磁石組成產生大幅變動，故而粉碎後需要改變磁石組成。

另一方面，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 $\alpha\text{Fe}$ ，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，另一方面，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中生成 $\alpha\text{Fe}$ ，從而可提高磁性能。

#### [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：將由結構式 $\text{M}-(\text{OR})_x$ (式中，M包括

稀土類元素Nd、Pr、Dy、Tb內之至少一種，R係含有煙之取代基，既可為直鏈亦可為支鏈，x係任意之整數)所表示之有機金屬化合物與磁石原料一併於有機溶劑中進行濕式粉碎，獲得將上述磁石原料粉碎而成之磁石粉末，並且使上述有機金屬化合物附著於上述磁石粉末之粒子表面；藉由將粒子表面上附著有上述有機金屬化合物之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，形成上述有機金屬化合物之金屬係於燒結後偏在於上述永久磁石之晶界。

又，本發明之永久磁石之特徵在於，上述結構式M-(OR)<sub>x</sub>之R係烷基。

又，本發明之永久磁石之特徵在於，上述結構式M-(OR)<sub>x</sub>之R係碳數為2~6之烷基中之任一者。

又，本發明之永久磁石之特徵在於，燒結後所殘存之碳量未達0.2 wt%。

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：將由結構式M-(OR)<sub>x</sub>(式中，M包括稀土類元素Nd、Pr、Dy、Tb內之至少一種，R係含有煙之取代基，既可為直鏈亦可為支鏈，x係任意之整數)所表示之有機金屬化合物與磁石原料一併於有機溶劑中進行濕式粉碎，獲得將上述磁石原料粉碎而成之磁石粉末，並且使上述有機金屬化合物附著於上述磁石粉末之粒子表面；藉由將粒子表面上附著有上述有機金屬化合物之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製造方法之特徵在於，上述結構式  $M-(OR)_x$  之 R 係烷基。

進而，本發明之永久磁石之製造方法之特徵在於，上述結構式  $M-(OR)_x$  之 R 係碳數為 2~6 之烷基中之任一者。

#### [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  $\alpha Fe$ ，不會大幅度降低磁石特性。

又，根據本發明之永久磁石，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中生成  $\alpha Fe$ 。又，由於粉碎前後磁石組成不產生大幅變動，因此粉碎後不需要改變磁石組成，可使製造步驟簡化。

又，根據本發明之永久磁石，例如於使用 Dy、Tb 作為 M 之情形時，由於磁各向異性較高之 Dy 或 Tb 在燒結後偏在於磁石之晶界，因此偏在於晶界之 Dy 或 Tb 抑制晶界之逆磁疇之生成，藉此可提高保磁力。又，可使 Dy 或 Tb 之添加量少於先前，可抑制殘留磁通密度之下降。

又，根據本發明之永久磁石，由於使用含有烷基之有機金屬化合物作為添加至磁石粉末之有機金屬化合物，因此於氫氣環境下將磁石粉末進行預燒時，可容易進行有機金屬化合物之熱分解。其結果，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，由於使用含有碳數為2~6之烷基之有機金屬化合物作為添加至磁石粉末之有機金屬化合物，因此於氫氣環境下將磁石粉末進行預燒時，可於低溫下進行有機金屬化合物之熱分解。其結果，對於磁石粉末整體而言可更容易進行有機金屬化合物之熱分解。

又，根據本發明之永久磁石，由於燒結後所殘存之碳量未達0.2 wt%，因此於磁石之主相與晶界相之間不會產生空隙，又，可成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 $\alpha\text{Fe}$ ，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 $\alpha\text{Fe}$ ，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，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中生成 $\alpha\text{Fe}$ 。又，由於粉碎前後磁石組成不產生大幅變動，因此粉碎後不需要改變磁石組成，可使製造步驟簡化。

又，根據本發明之永久磁石之製造方法，由於使用含有烷基之有機金屬化合物作為添加至磁石粉末之有機金屬化合物，因此於氫氣環境下將磁石粉末進行預燒時，可容易進行有機金屬化合物之熱分解。其結果，可更確實地減少預燒體中之碳量。

進而，根據本發明之永久磁石之製造方法，由於使用含有碳數為2~6之烷基之有機金屬化合物作為添加至磁石粉末之有機金屬化合物，因此於氫氣環境下將磁石粉末進行預燒時，可於低溫下進行有機金屬化合物之熱分解。其結果，對於磁石粉末整體而言可更容易進行有機金屬化合物之熱分解。

### 【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 M 相 12 (M 包括作為稀土類元素之 Nd、Pr、Dy、Tb 內之至少一種) 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 M 相 12 包含較相同之作為化學計量組成之  $\text{M}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (Fe 之一部分亦可被 Co 取代) 相比 M 之組成比率更多之金屬間化合物相 (例如， $\text{M}_{2.0\sim 3.0}\text{Fe}_{14}\text{B}$  金屬間化合物相)。又，於富 M 相 12 中，為提高磁特性，亦可少量含有 Co、Cu、Al、Si 等其他元素。

而且，於永久磁石 1 中，富 M 相 12 承擔如下所述之作用。

(1) 熔點較低 (約  $600^\circ\text{C}$ )，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 M 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 M 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  $\alpha\text{Fe}$  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， $\alpha\text{Fe}$ 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 $\alpha\text{Fe}$ 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或M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%，M:0.1~10.0 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M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 $\alpha\text{Fe}$ 。

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M相12。又，無法充分抑制 $\alpha\text{Fe}$ 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，將粉碎開始時之磁石原料中之含有Nd或M之全稀土類元素之含量設為基於上述化學計量組成之含量(26.7 wt%)、或者較基於化學計量組成之含量更多之量。繼而，如下所述利用珠磨機等將磁石原料進行濕式粉

碎時，於溶劑中添加由 $M-(OR)_x$ (式中，M包括作為稀土類元素之Nd、Pr、Dy、Tb內之至少一種，R係含有烴之取代基，既可為直鏈亦可為支鏈，x係任意之整數)所表示之含有M之有機金屬化合物(例如，乙醇鎢、正丙醇鎢、乙醇鉍等)，並於濕式狀態下混合於磁石粉末。其結果，添加有機金屬化合物後之磁石粉末中所含之稀土類元素之含量成為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。又，藉由添加至溶劑中，可使含有M之有機金屬化合物分散於溶劑中，從而可使含有M之有機金屬化合物均勻附著於Nd磁石粒子之粒子表面，可於燒結後之永久磁石1中均勻地分散有富M相12。

於此，作為滿足上述 $M-(OR)_x$ (式中，M包括作為稀土類元素之Nd、Pr、Dy、Tb內之至少一種，R係含有烴之取代基，既可為直鏈亦可為支鏈，x係任意之整數)之結構式之有機金屬化合物，有金屬醇鹽。金屬醇鹽係由通式 $M(OR)_n$ (M：金屬元素，R：有機基，n：金屬或半金屬之價數)所表示。又，作為形成金屬醇鹽之金屬或半金屬，可列舉Nd、Pr、Dy、Tb、W、Mo、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Ir、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Al、Ga、In、Ge、Sb、Y、lanthanide等。其中，於本發明中，尤其係宜使用作為稀土類元素之Nd、Pr、Dy、Tb。

又，對於醇鹽之種類，並無特別限定，例如可列舉甲醇鹽、乙醇鹽、丙醇鹽、異丙醇鹽、丁醇鹽、碳數為4以上

之醇鹽等。其中，於本發明中，如下所述根據利用低溫分解抑制殘碳之目的，而使用低分子量者。又，由於碳數為1之甲醇鹽容易分解且難以操作，因此尤其宜使用R中所含之碳數為2~6之醇鹽即乙醇鹽、甲醇鹽、異丙醇鹽、丙醇鹽、丁醇鹽等。即，於本發明中，尤其是作為添加至磁石粉末之有機金屬化合物，較理想的是使用由 $M-(OR)_x$ (式中，M包括作為稀土類元素之Nd、Pr、Dy、Tb內之至少一種，R係烷基，既可為直鏈亦可為支鏈，x係任意之整數)所表示之有機金屬化合物，更佳為使用由 $M-(OR)_x$ (式中，M包括作為稀土類元素之Nd、Pr、Dy、Tb內之至少一種，R係碳數為2~6之烷基中之任一者，既可為直鏈亦可為支鏈，x係任意之整數)所表示之有機金屬化合物。

如上所述，於本發明中，於利用珠磨機等將磁石原料進行濕式粉碎時，藉由溶劑中添加有機金屬化合物而增加稀土類元素之含量。該方法係與粉碎前使磁石原料中所含之稀土類元素之含量預先多於基於化學計量組成之含量之方法相比，具有粉碎前後磁石組成不產生大幅變動之優點。因此，粉碎後不需要改變磁石組成。

又，若於適當之煅燒條件下煅燒藉由壓粉成形所成形之成形體，則可防止M擴散滲透(固溶化)至主相11內。藉此，於本發明中，即便添加M，亦可將藉由M之取代區域僅設為外殼部分。其結果，晶體粒整體(即，作為燒結磁石整體)成為核心之 $Nd_2Fe_{14}B$ 金屬間化合物相佔較高之體積比例之狀態。藉此，可抑制該磁石之殘留磁通密度(將

外部磁場之強度設為0時之磁通密度)之下降。

又，若將有機金屬化合物混入有機溶劑中而濕式添加至磁石粉末，則即便藉由隨後進行真空乾燥等而使有機溶劑揮發，亦會使有機金屬化合物或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  $\mu\text{m}$ ~5.0  $\mu\text{m}$ 。再者，主相11與富M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，若含有Dy或Tb作為M，則可使Dy或Tb偏在於磁石粒子之晶界。而且，偏在於晶界之Dy或Tb抑制晶界之逆磁疇之生成，藉此可提高保磁力。又，可使Dy或Tb之添加量少於先前，可抑制殘留磁通密度之下降。

#### [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。又，於濕式粉碎中，向磁石粉末添加含有稀土類元素之有機金屬化合物。藉此，可使含有稀土類元素之有機金屬化合物與磁石粉末一併分散至溶劑中。再者，作為需溶解之有機金屬化合物，較理想的是使用相當於M-(OR)<sub>x</sub>(式中，M包括作為稀土類元素之Nd、Pr、Dy、Tb內之至少一種，R係碳數為2~6之烷基中之任一者，既可為直鏈亦可為支鏈，x係任意之整數)之有機金屬化合物(例如，乙醇鎢、正丙醇鎢、乙醇鈦等)。又，對於需添加之含有稀土類元素之有機金屬化合物之量，並無特別限制，但如上所述較佳將永久磁石中所含之稀土類元素之含量設為較基於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。進而，有機金屬化合物係亦可於進行濕式粉碎後添加。

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，亦可使有機溶劑或有機金屬化合物溶液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 $200^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ 、更佳為以 $400^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ (例如 $600^{\circ}\text{C}$ )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 $5\text{ L/min}$ 。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 $0.2\text{ wt\%}$ 、更佳為未達 $0.1\text{ wt\%}$ 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 $\text{NdH}_3$ 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℃~1080℃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℃~1000℃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℃/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 $200^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ 、更佳為以 $400^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ (例如 $600^{\circ}\text{C}$ )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0.2 wt%、更佳為未達0.1 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 $200^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 、更佳為以 $400^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$  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 $\text{NdH}_3$ 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 $\text{NdH}_3$ (活性度大)階段性地變成 $\text{NdH}_3$ (活性度大) $\rightarrow$  $\text{NdH}_2$ (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1)

實施例1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，作為珠磨粉碎時添加至溶劑之有機金屬化合物，添加正丙醇鎢5 wt%。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。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。

#### (實施例2)

將需添加之有機金屬化合物設為乙醇鈰。其他條件係與實施例1相同。

#### (實施例3)

將需添加之有機金屬化合物設為乙醇鎢。其他條件係與實施例1相同。

#### (實施例4)

代替SPS燒結，藉由真空燒結進行已成形之預燒體之燒結。其他條件係與實施例1相同。

(比較例1)

將需添加之有機金屬化合物設為正丙醇鎢，不進行氫中預燒處理而進行燒結。其他條件係與實施例1相同。

(比較例2)

將需添加之有機金屬化合物設為乙醇鈦，不進行氫中預燒處理而進行燒結。其他條件係與實施例1相同。

(比較例3)

將需添加之有機金屬化合物設為乙醯丙酮鎢。其他條件係與實施例1相同。

(比較例4)

於He氣體環境下進行預燒處理而非氫氣環境。又，代替SPS燒結，藉由真空燒結進行已成形之預燒體之燒結。其他條件係與實施例1相同。

(比較例5)

於真空氣體環境下進行預燒處理而非氫氣環境。又，代替SPS燒結，藉由真空燒結進行已成形之預燒體之燒結。其他條件係與實施例1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1~3及比較例1~3之永久磁石之永久磁石中之殘存碳量[wt%]之圖。

如圖6所示，可知實施例1~3係與比較例1~3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1~3

中，可使殘存於磁石粒子中之碳量未達0.2 wt%。

又，若將實施例1、3與比較例1、2進行比較，則可知儘管添加相同之有機金屬化合物，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。

又，若將實施例1~3與比較例3進行比較，則可知於添加由 $M-(OR)_x$ (式中，M包括作為稀土類元素之Nd、Pr、Dy、Tb內之至少一種，R係含有烴之取代基，既可為直鏈亦可為支鏈，x係任意之整數)所表示之有機金屬化合物之情形時，較添加其他有機金屬化合物之情形相比，可大幅度減少磁石粒子中之碳量。即，可知藉由將需添加之有機金屬化合物設為由 $M-(OR)_x$ (式中，M包括作為稀土類元素之Nd、Pr、Dy、Tb內之至少一種，R係含有烴之取代基，既可為直鏈亦可為支鏈，x係任意之整數)所表示之有機金屬化合物，可於氫中預燒處理中容易進行脫碳。作為其結果，可防止磁石整體之緻密燒結或保磁力之下降。又，尤其是作為需添加之有機金屬化合物，若使用含有烷基之有機金屬化合物、更佳為含有碳數為2~6之烷基之有機金屬化合物，則於氫氣環境下預燒磁石粉末時，可於低溫下進行有機金屬化合物之熱分解。藉此，對於磁石粒子整體而言可更容易進行有機金屬化合物之熱分解。

(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1~3之永久磁石，利用XMA進行表面分析。圖7係表示實施例1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係實施例1之永久磁石之燒結後之SEM照片及以與SEM照片相同之視野測繪Dy元素之分佈狀態之圖。圖9係表示實施例2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10係表示實施例3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11係實施例3之永久磁石之燒結後之SEM照片及以與SEM照片相同之視野測繪Tb元素之分佈狀態之圖。

如圖7、圖9、圖10所示，於實施例1~3之各永久磁石中，自晶界相檢測出作為氧化物或非氧化物之Dy。即，可知實施例1~3之永久磁石中，Dy自晶界相擴散到主相，於主相粒子之表面部分(外殼)，由Dy取代Nd之一部分而成之相生成於主相粒子之表面(晶界)。

又，於圖8之測繪圖中，白色部分表示Dy元素之分佈。若參照圖8之SEM照片與測繪圖，則測繪圖之白色部分(即，Dy元素)偏在分佈於主相之周圍附近。即，可知實施例1之永久磁石中，Dy偏在於磁石之晶界。另一方面，於圖11之測繪圖中，白色部分表示Tb元素之分佈。若參照圖11之SEM照片與測繪圖，則測繪圖之白色部分(即，Tb元素)偏在分佈於主相之周圍附近。即，可知實施例3之永久磁石中，Tb偏在於磁石之晶界。

根據上述結果，可知實施例1~3中，可使Dy或Tb偏在於磁石之晶界。

(實施例與比較例之SEM照片之比較討論)

圖12係表示比較例1之永久磁石之燒結後之SEM照片之圖。圖13係表示比較例2之永久磁石之燒結後之SEM照片之圖。圖14係表示比較例3之永久磁石之燒結後之SEM照片之圖。

又，若將實施例1~3與比較例1~3之各SEM照片進行比較，則於殘留碳量為固定量以下(例如0.2 wt%以下)之實施例1~3或比較例1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 $\alpha\text{Fe}$ 相。與此相對，於較實施例1~3或比較例1相比殘留碳量更多之比較例2、3中，除主相91或晶界相92以外，形成有複數個看作黑色帶狀之 $\alpha\text{Fe}$ 相93。於此， $\alpha\text{Fe}$ 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2、3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 $\alpha\text{Fe}$ ，大幅度降低磁石特性。

另一方面，於實施例1~3中，如上所述使用適當之有機金屬化合物，且進行氫中預燒處理，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0.2 wt%，更佳為未達0.1 wt%。繼而，於殘存於磁石內之碳量未達0.2 wt%之實施例1~3中，於燒結步驟中幾乎不會形成有碳化物，不存在如比較例2、3般形成複數個 $\alpha\text{Fe}$ 相93之虞。其結果，如圖7~圖11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 $\alpha\text{Fe}$ ，不會大幅度降低磁石特性。進而，亦可僅使有助於提高保磁力之Dy或Tb選擇性地偏在於主相晶界。再者，於本發明中，根據如此藉由低溫分解抑制殘碳之觀點而言，作為需添加之有機金屬化合物，較佳使用低分子量者(例如，含有碳數為2~6之烷基者)。(基於氫中預燒處理之條件之實施例與比較例之比較討論)

圖15係表示對實施例4及比較例4、5之永久磁石，變更預燒溫度之條件而製造之複數個永久磁石中之碳量[wt%]之圖。再者，於圖15中表示將預燒中之氫及氮之供給量設為1 L/min並保持3小時之結果。

如圖15所示，可知與He氣體環境或真空氣體環境下進行預燒之情形相比，於氫氣環境下進行預燒之情形時，可更大幅度減少磁石粒子中之碳量。又，根據圖15，可知若將於氫氣環境下預燒磁石粉末時之預燒溫度設為高溫，則可更大幅度減少碳量，尤其是藉由設為 $400^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ 而可使碳量未達0.2 wt%。

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1~4及比較例1~5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與相當於 $M-(OR)_x$ (式中，M包括作為稀土類元素之Nd、Pr、Dy、Tb內之至少一種，R係含有烴之取代基，既可為直鏈亦可為支鏈，x係任意之整數)之有機金屬化合物一併於溶劑中藉由珠磨機進行粉碎，使有機金屬化合物均勻地附著於磁石粒子表面。其後，於氫氣環境下以 $200^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ 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。接著，藉由進行真空燒結或加壓燒結而製造永久磁石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 $\alpha\text{Fe}$ ，不會大幅度降低磁石特性。

又，尤其是作為需添加之有機金屬化合物，若使用含有烷基之有機金屬化合物、更佳為含有碳數為2~6之烷基之

有機金屬化合物，則於氫氣環境下預燒磁石粉末或成形體時，可於低溫下進行有機金屬化合物之熱分解。藉此，對於磁石粉末整體或成形體整體而言可更容易進行有機金屬化合物之熱分解。

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 $200^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ 、更佳為 $400^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ 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未達 $0.2\text{ wt}\%$ 、更佳為未達 $0.1\text{ wt}\%$ ，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 $\alpha\text{Fe}$ ，不會大幅度降低磁石特性。

又，於利用珠磨機進行濕式粉碎時，向磁石粉末以濕式狀態添加由 $\text{M}-(\text{OR})_x$ (式中，M包括作為稀土類元素之Nd、Pr、Dy、Tb內之至少一種，R係含有烴之取代基，既可為直鏈亦可為支鏈，x係任意之整數)所表示之有機金屬化合物，藉此使有機金屬化合物均勻地附著於磁石之粒子表面後，進行成形及燒結，因此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中生成 $\alpha\text{Fe}$ 。又，由於粉碎前後磁石組成不產生大幅變動，因此粉碎後不需要改變磁石組成，可使製造步驟簡化。

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。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。

又，於上述實施例1~4中，作為添加至磁石粉末之有機金屬化合物，使用正丙醇鎢、乙醇鎢或乙醇鈹，但若係由 $M-(OR)_x$ (式中，M包括作為稀土類元素之Nd、Pr、Dy、Tb內之至少一種，R係含有烴之取代基，既可為直鏈亦可為支鏈，x係任意之整數)所表示之有機金屬化合物，則亦可為其他有機金屬化合物。例如，亦可使用含有碳數為7以上之烷基之有機金屬化合物或包含除烷基以外之含有烴之取代基之有機金屬化合物。

#### 【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1~3及比較例1~3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1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係實施例1之永久磁石之燒結後之SEM照片及以與SEM照片相同之視野測繪Dy元素之分佈狀態之圖；

圖9係表示實施例2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10係表示實施例3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11係實施例3之永久磁石之燒結後之SEM照片及以與SEM照片相同之視野測繪Tb元素之分佈狀態之圖；

圖12係表示比較例1之永久磁石之燒結後之SEM照片之圖；

圖13係表示比較例2之永久磁石之燒結後之SEM照片之圖；

圖 14 係表示比較例 3 之永久磁石之燒結後之 SEM 照片之圖；及

圖 15 係表示對實施例 4 及比較例 4、5 之永久磁石，變更預燒溫度之條件而製造之複數個永久磁石中之碳量之圖。

【主要元件符號說明】

|       |               |
|-------|---------------|
| 1     | 永久磁石          |
| 11    | 主相            |
| 12    | 富 M 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    | $\alpha$ Fe 相 |
| D     | 粒徑            |
| d     | 厚度            |

# 發明專利說明書

分割案

(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：10116741

※申請日：100.7.31

※IPC 分類：H01F1/057; H01F41/02;  
H01F1/08 (2006.01)

原申請案號：100111451

## 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的永久磁石及永久磁石之製造方法。

將已粗粉碎之磁石粉末與相當於 $M-(OR)_x$  (式中，M包括稀土類元素Nd、Pr、Dy、Tb內之至少一種，R係含有煙之取代基，既可為直鏈亦可為支鏈，x係任意之整數)之有機金屬化合物一併於溶劑中藉由珠磨機進行粉碎，使有機金屬化合物均勻地附著於磁石粒子表面。其後，於氫氣環境下以 $200^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ 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。

## 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：

將由結構式  $M-(OR)_x$

(式中，M包括稀土類元素Nd、Pr、Dy、Tb內之至少一種，R係含有烴之取代基，既可為直鏈亦可為支鏈，x係任意之整數)

所表示之有機金屬化合物與磁石原料一併於有機溶劑中進行濕式粉碎，獲得將上述磁石原料粉碎而成之磁石粉末，並且使上述有機金屬化合物附著於上述磁石粉末之粒子表面；

藉由將粒子表面上附著有上述有機金屬化合物之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. 如請求項1之永久磁石，其中形成上述有機金屬化合物之金屬係於燒結後偏在於上述永久磁石之晶界。
3. 如請求項1之永久磁石，其中上述結構式中之R係烷基。
4. 如請求項3之永久磁石，其中上述結構式中之R係碳數為2~6之烷基中之任一者。
5. 如請求項1至4中任一項之永久磁石，其中燒結後所殘存之碳量未達0.2 wt%。
6. 一種永久磁石之製造方法，其特徵在於包含如下步驟：

將由結構式  $M-(OR)_x$

(式中，M包括稀土類元素Nd、Pr、Dy、Tb內之至少一種，R係含有烴之取代基，既可為直鏈亦可為支鏈，x係任意之整數)

所表示之有機金屬化合物與磁石原料一併於有機溶劑中進行濕式粉碎，獲得將上述磁石原料粉碎而成之磁石粉末，並且使上述有機金屬化合物附著於上述磁石粉末之粒子表面；

藉由將粒子表面上附著有上述有機金屬化合物之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。

7. 如請求項6之永久磁石之製造方法，其中上述結構式中之R係烷基。
8. 如請求項7之永久磁石之製造方法，其中上述結構式中之R係碳數為2~6之烷基中之任一者。

八、圖式：

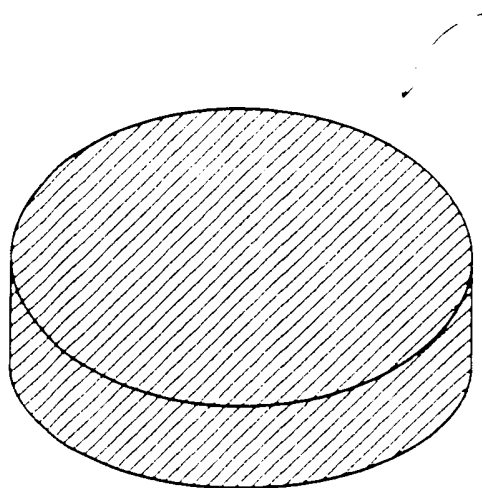


圖 1

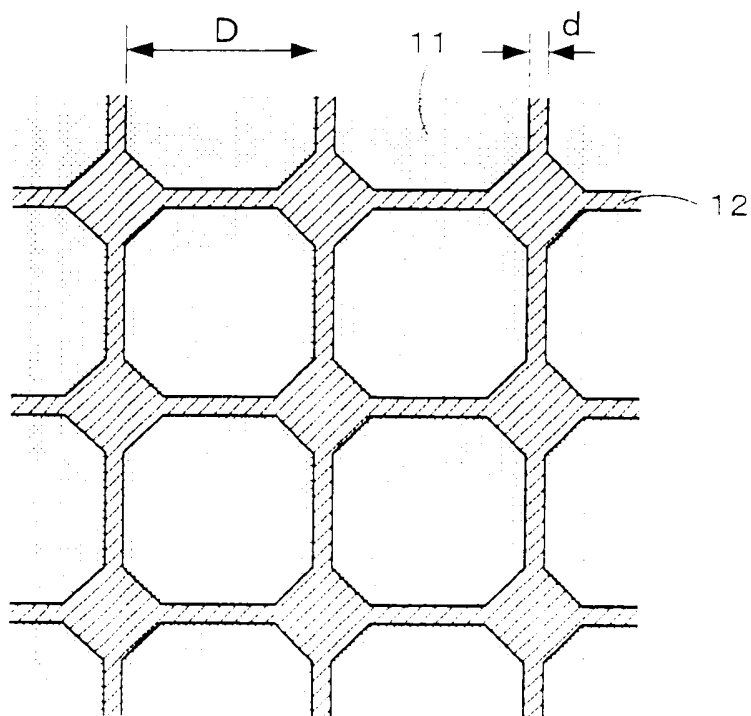


圖 2

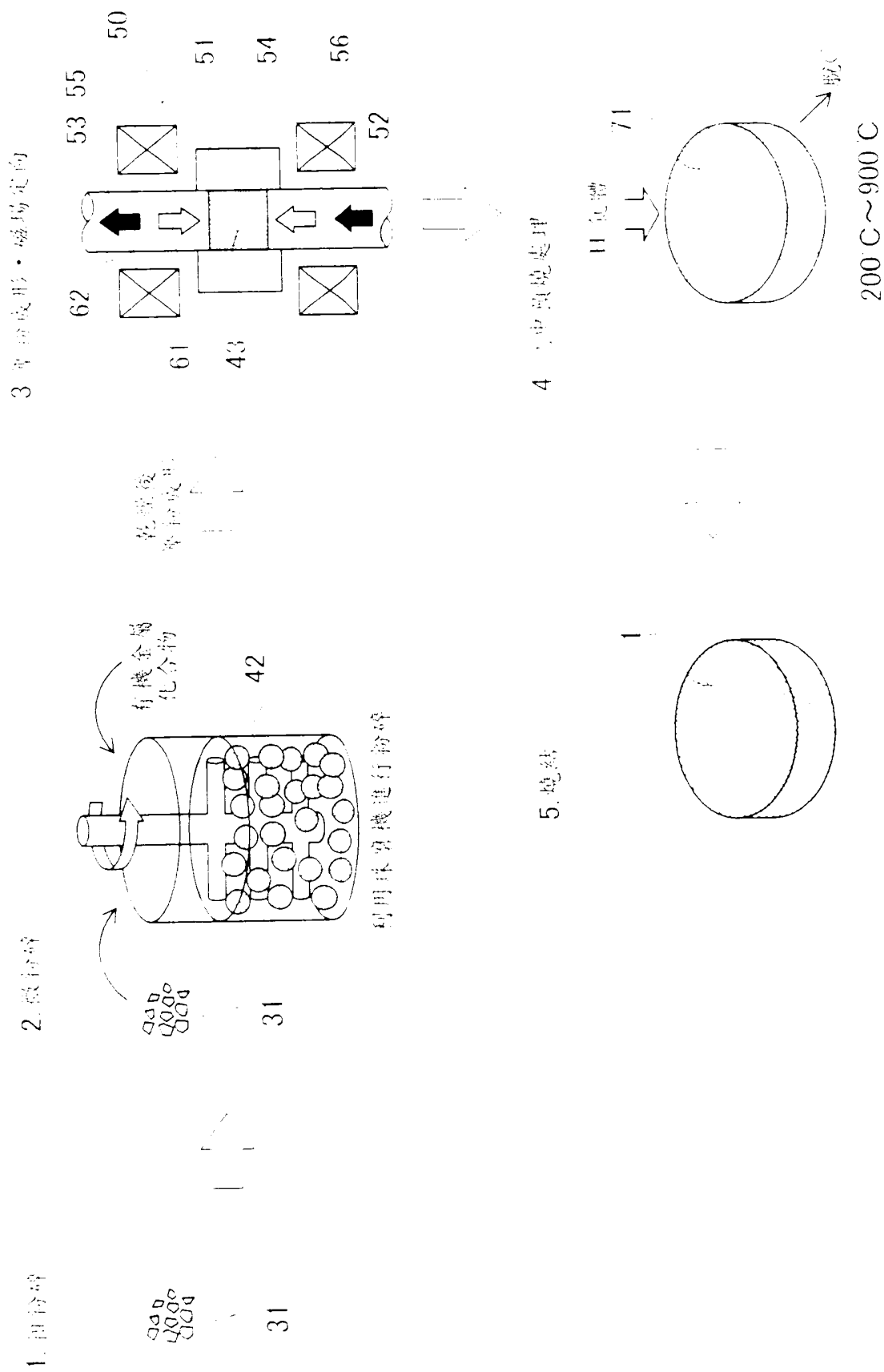
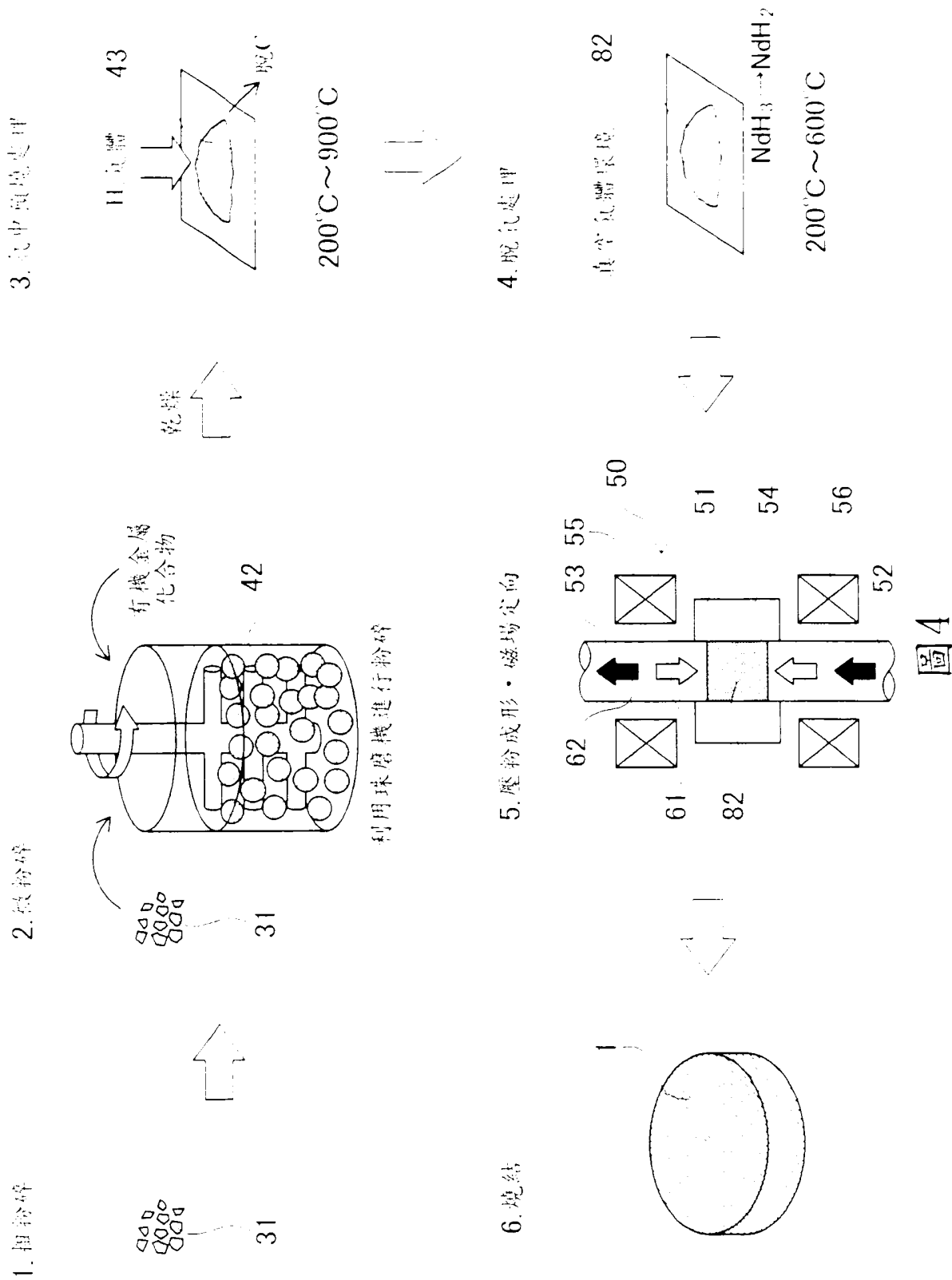


圖3



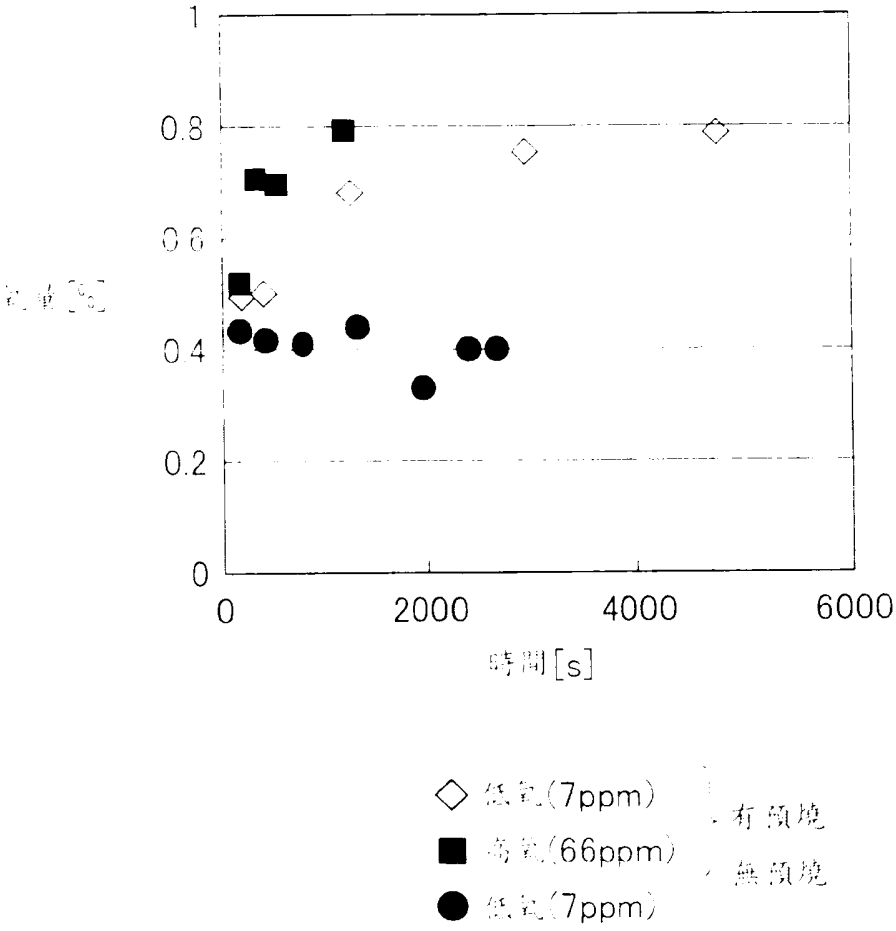


圖 5

|      | M  | OR   | 預燒 | 重量(wt%) |
|------|----|------|----|---------|
| 實施例1 | Dy | 正丙醇鹽 | 有  | 0.17    |
| 實施例2 | Dy | 乙醇鹽  | 有  | 0.16    |
| 實施例3 | Tb | 乙醇鹽  | 有  | 0.16    |
| 比較例1 | Dy | 正丙醇鹽 | 無  | 0.20    |
| 比較例2 | Tb | 乙醇鹽  | 無  | 0.27    |
| 比較例3 | Dy | 乙醯丙酮 | 有  | 0.28    |

添加物  $M-(OR)_x$

圖6

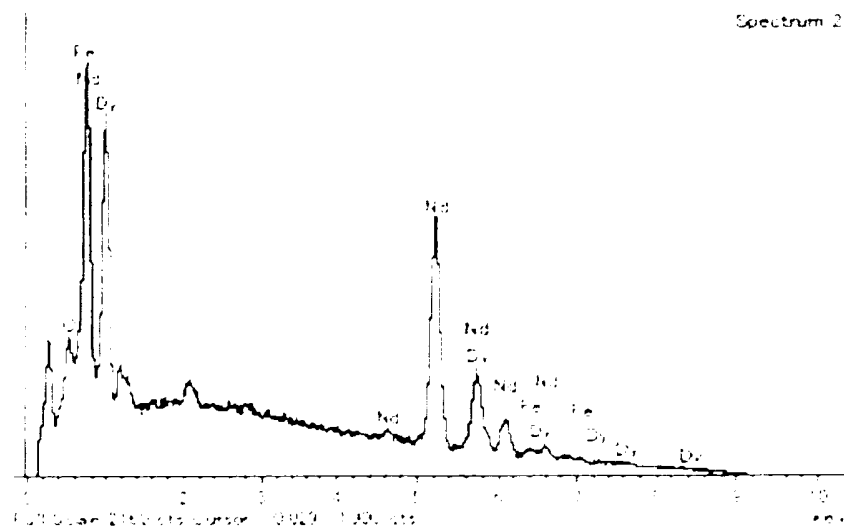
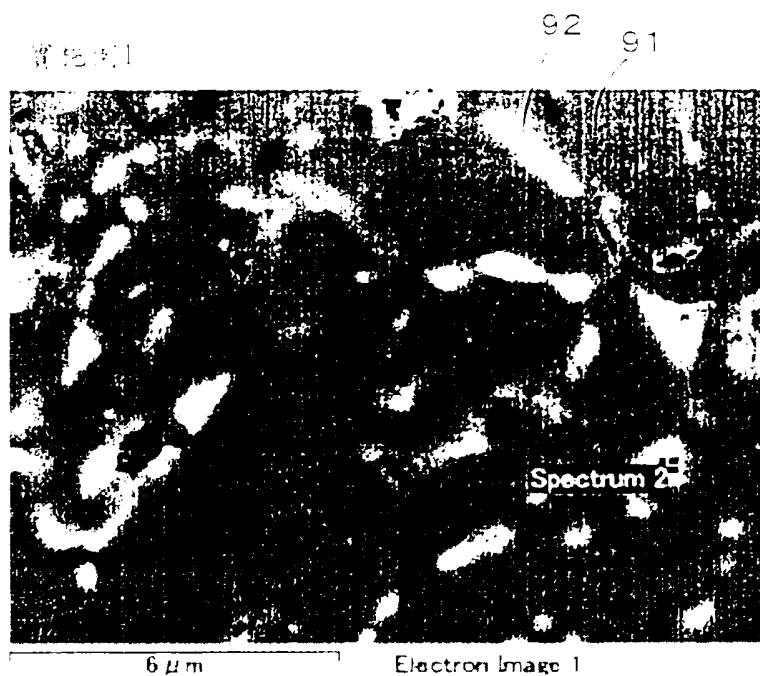
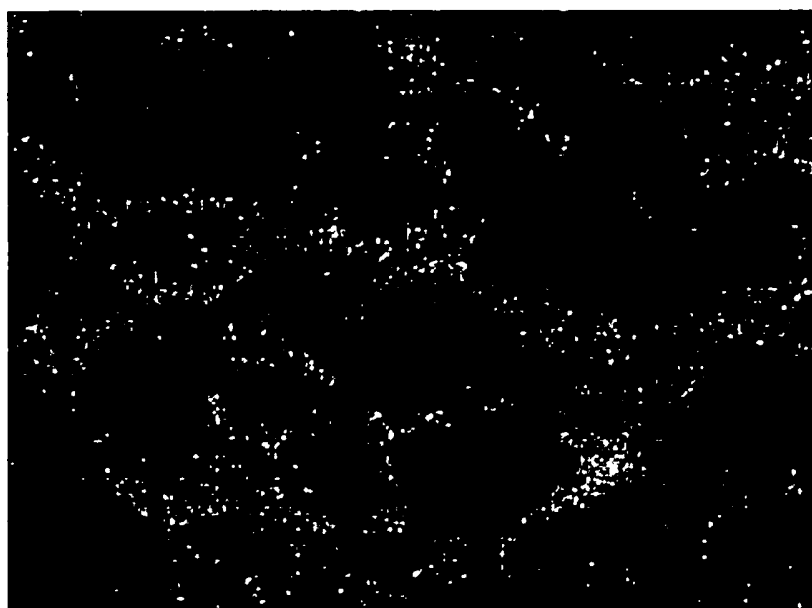
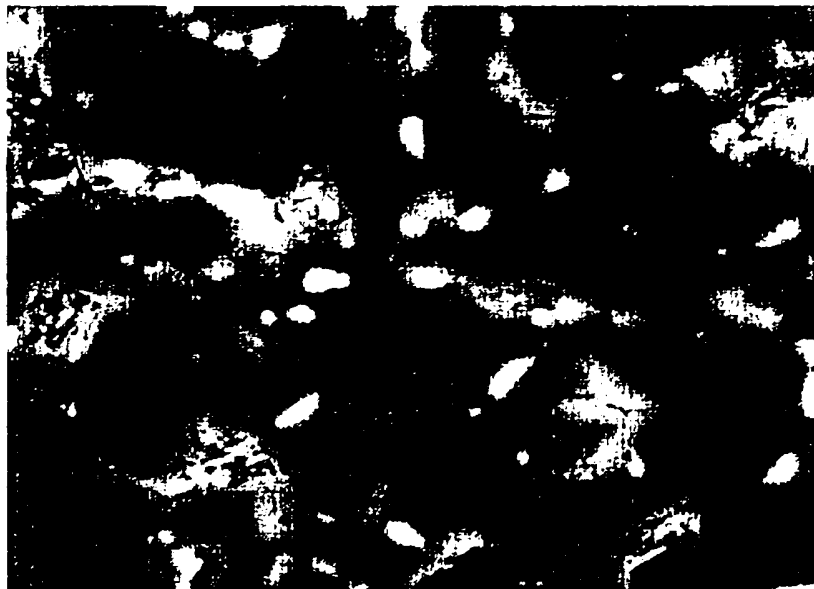


圖 7

實施例1



5  $\mu$ m

圖8

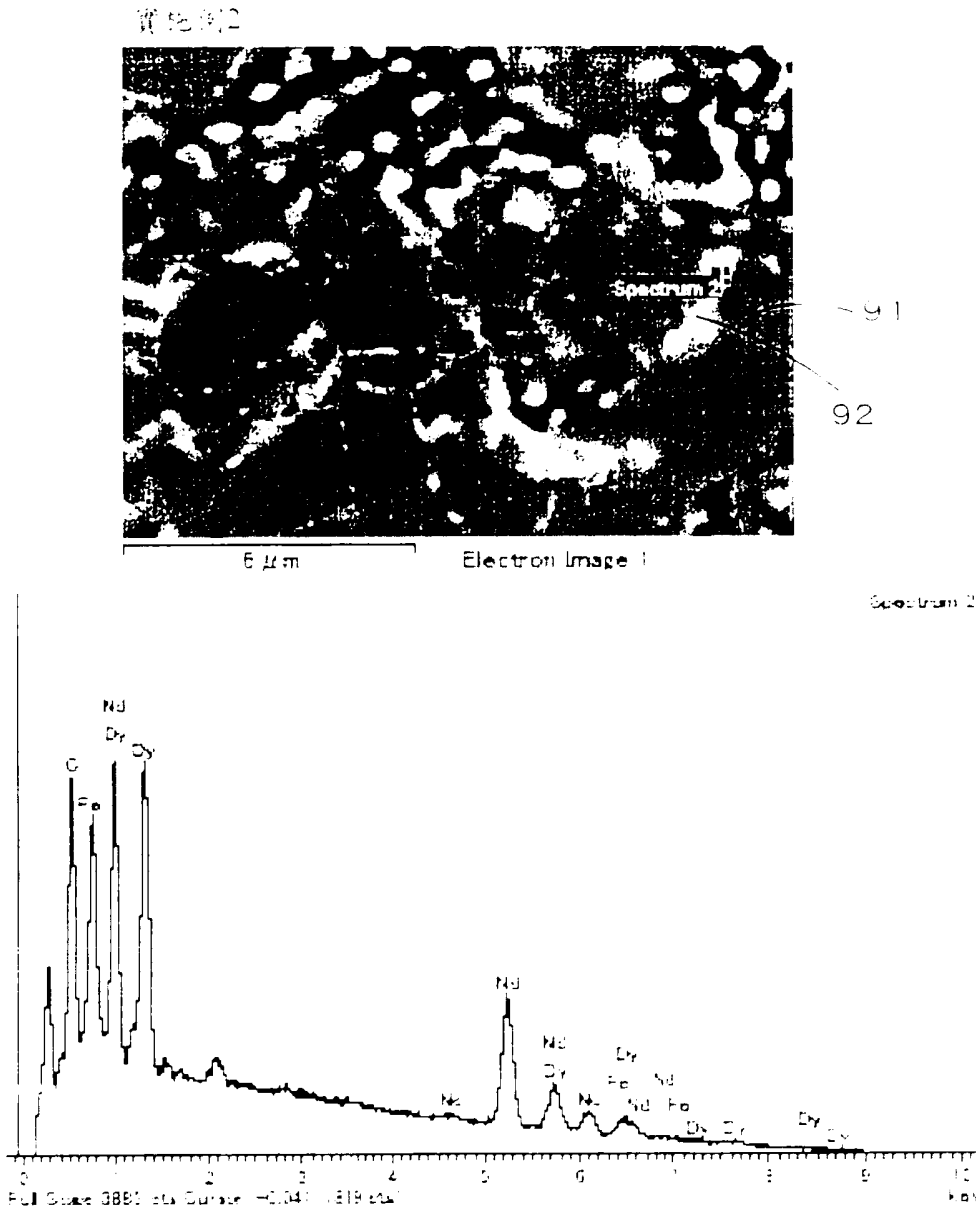


圖 9

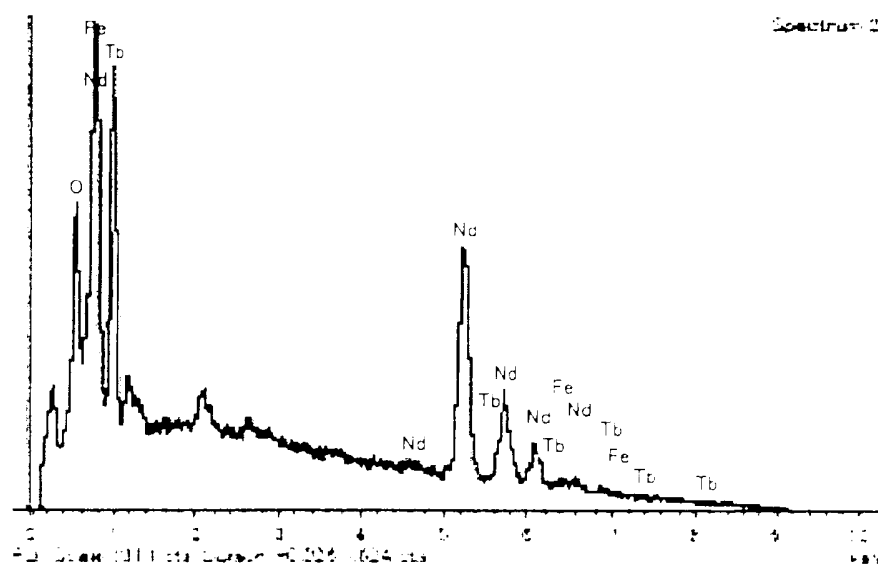
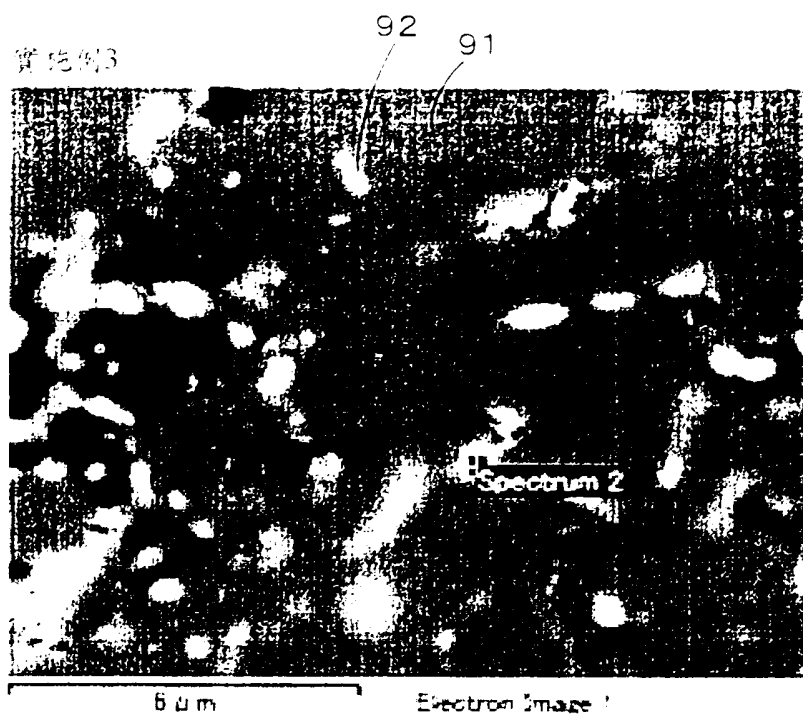


圖 10

圖 10



0.4 mm

圖 11

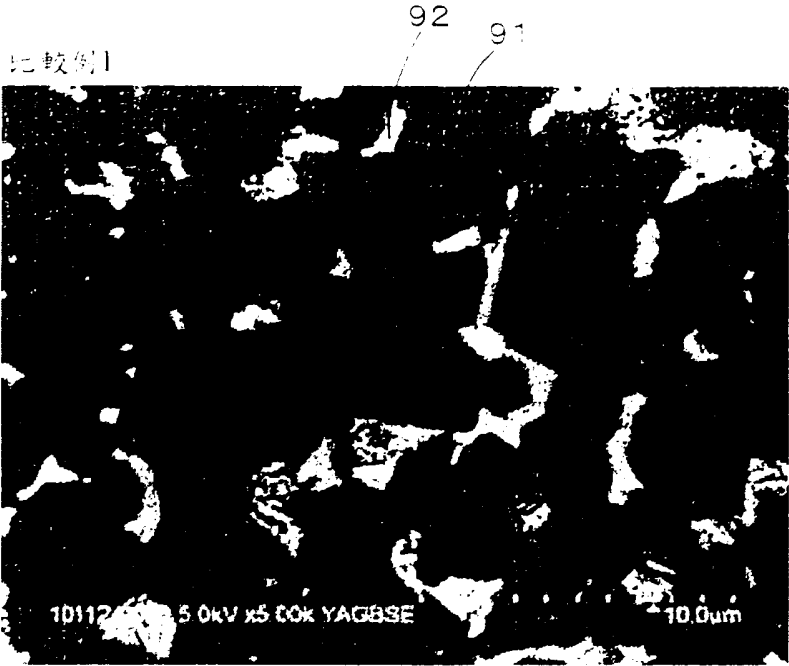


圖12

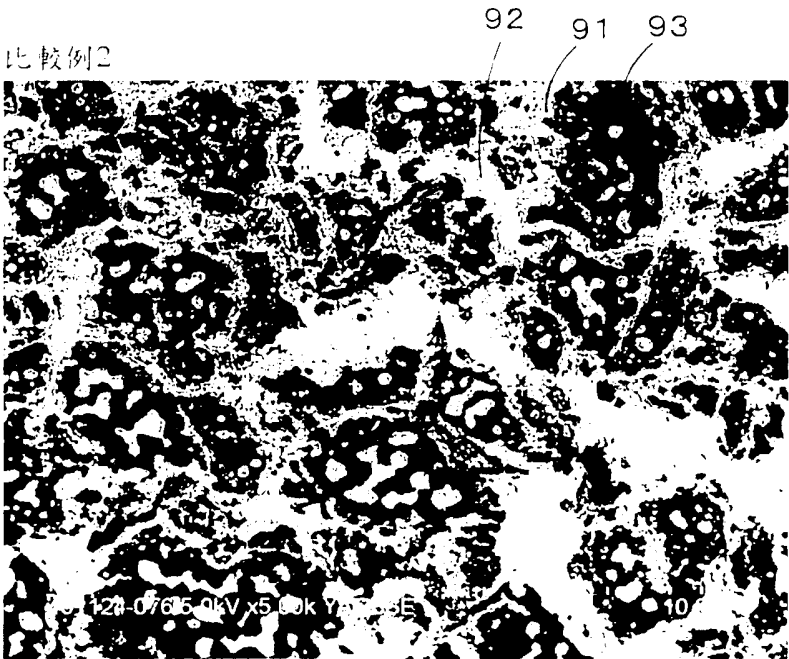


圖13

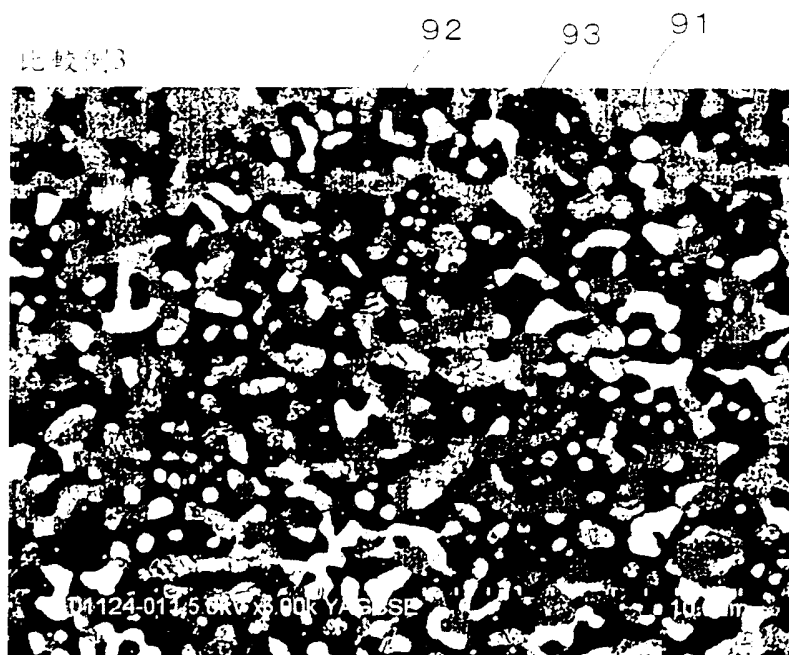


圖 14

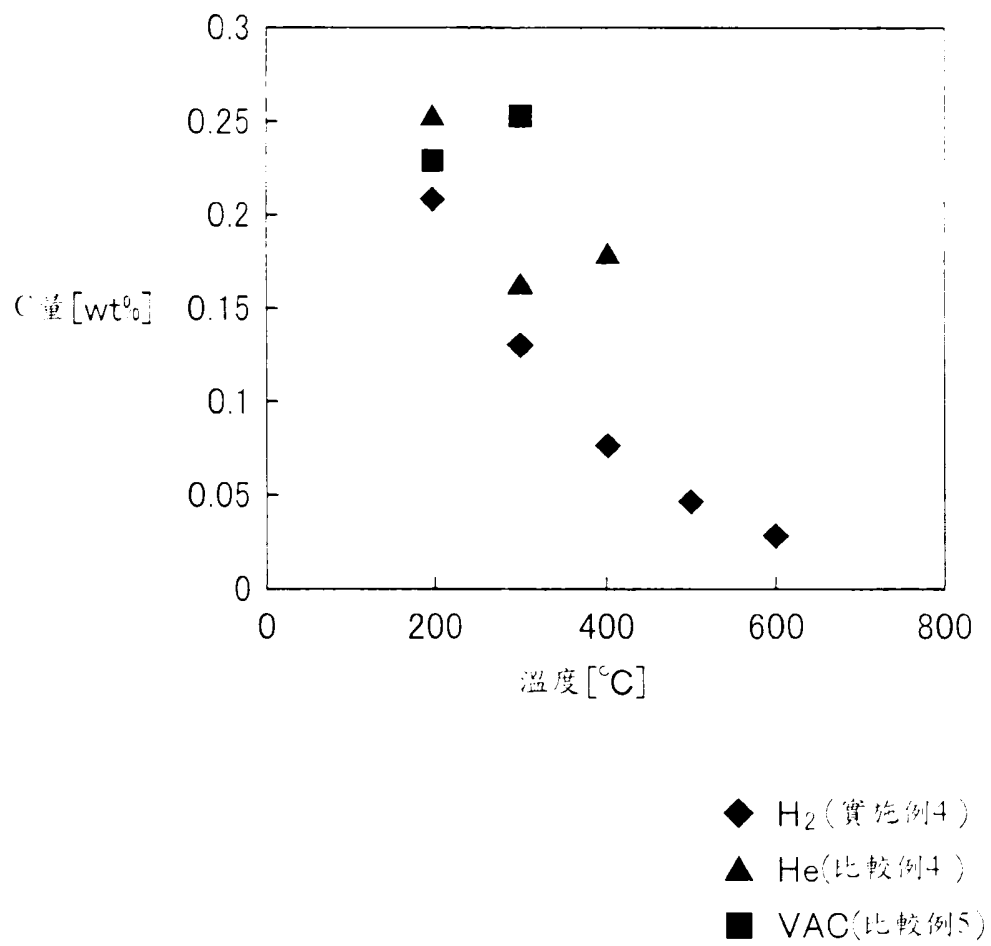


圖15

#### 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    | 下銜頭     |
| 53    | 上銜頭     |
| 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)