

(21)申請案號：100111114

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 30 日

(51)Int. Cl.：

H01F41/02 (2006.01)

H01F1/053 (2006.01)

H01F1/08 (2006.01)

(30)優先權：2010/03/31

日本

2010-083853

(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)；星野利信 HOSHINO, TOSHINOBU (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：10 項 圖式數：17 共 50 頁

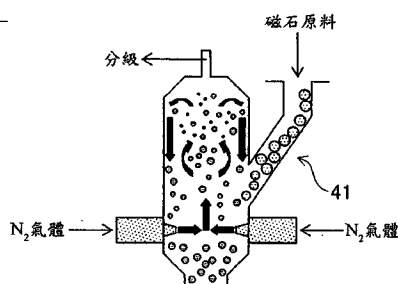
(54)名稱

永久磁石及永久磁石之製造方法

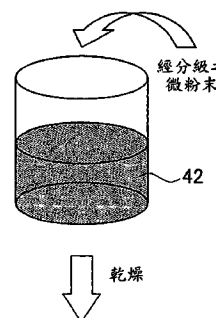
(57)摘要

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。對已粉碎之釹磁石之微粉末加入添加有由 $M-(OR)_x$ (式中，M 係 Dy 或 Tb，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有機金屬化合物溶液，從而使有機金屬化合物均勻地附著於釹磁石之粒子表面。其後，於氫氣環境下以 $200^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 將已乾燥之磁石粉末保持數小時，藉此進行氫中預燒處理，進而，於真空氣體環境下以 $200^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 將藉由氫中預燒處理而預燒之粉末狀的預燒體保持數小時，藉此進行脫氫處理。其後，將粉末狀之預燒體進行壓縮成形，進行煅燒，藉此製造永久磁石。

1. 微粉碎



2. 漿料製作



1：永久磁石

41：噴射磨機

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

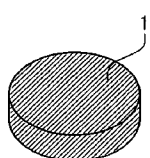
55：磁場產生線圈

56：磁場產生線圈

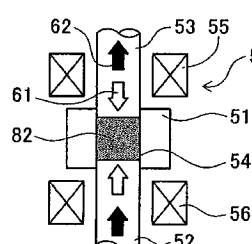
61：箭頭

62：箭頭

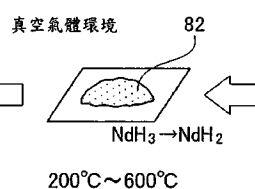
6. 燒結



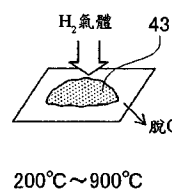
5. 壓粉成形・磁場定向



4. 脫氫處理



3. 氫中預燒處理



(21)申請案號：100111114

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 30 日

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

H01F1/053 (2006.01)

(30)優先權：2010/03/31 日本

2010-083853

(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)；星野利信 HOSHINO, TOSHINOBU (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：10 項 圖式數：17 共 50 頁

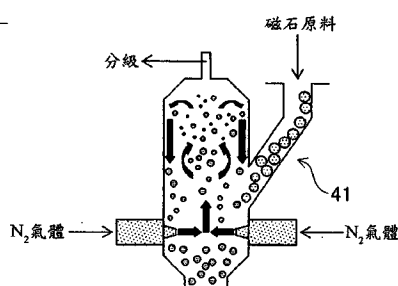
(54)名稱

永久磁石及永久磁石之製造方法

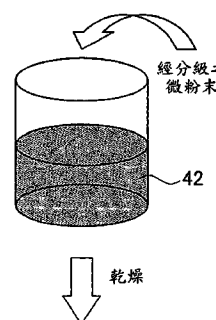
(57)摘要

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。對已粉碎之釹磁石之微粉末加入添加有由 $M-(OR)_x$ (式中，M 係 Dy 或 Tb，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之有機金屬化合物溶液，從而使有機金屬化合物均勻地附著於釹磁石之粒子表面。其後，於氫氣環境下以 $200^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 將已乾燥之磁石粉末保持數小時，藉此進行氫中預燒處理，進而，於真空氣體環境下以 $200^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 將藉由氫中預燒處理而預燒之粉末狀的預燒體保持數小時，藉此進行脫氫處理。其後，將粉末狀之預燒體進行壓縮成形，進行煅燒，藉此製造永久磁石。

1. 微粉碎



2. 漿料製作



1：永久磁石

41：噴射磨機

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

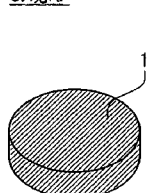
55：磁場產生線圈

56：磁場產生線圈

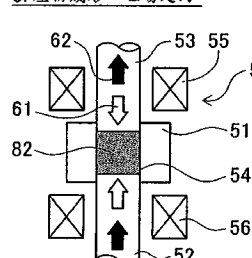
61：箭頭

62：箭頭

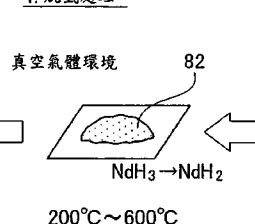
6. 燒結



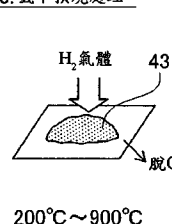
5. 壓粉成形・磁場定向



4. 脫氫處理



3. 氫中預燒處理



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)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]

另一方面，Nd-Fe-B等Nd系磁石存在耐熱溫度較低之問題。因此，於將Nd系磁石使用於永久磁石電動機之情形時，若使該電動機連續驅動，則會導致磁石之殘留磁通密度逐漸下降。又，亦會產生不可逆退磁。因此，於將Nd系磁石使用於永久磁石電動機之情形時，為提高Nd系磁石之耐熱性，添加磁各向異性較高之Dy(鐳)或Tb(釷)，以進一步提高磁石之保磁力。

於此，作為添加Dy或Tb之方法，自先前存在燒結磁石之表面上附著Dy或Tb而使其擴散之晶界擴散法、以及分別製造與主相及晶界相相對應之粉末並加以混合(乾摻)之二元合金法。前者具有雖然對板狀或小片有效，但大型磁石中無法使Dy或Tb之擴散距離延伸至內部之晶界相為止之缺點。後者具有因將2種合金摻合並進行壓製而製作磁石，故而導致Dy或Tb擴散到粒內，使得無法偏在於晶界之缺點。

又，Dy或Tb係稀有金屬，出產地亦有限，故而較理想的是儘可能抑制相對於Nd之Dy或Tb之使用量。進而，亦有如下問題，即，若大量添加Dy或Tb，則導致表示磁石強度之殘留磁通密度下降。因此，期望一種使微量之Dy或Tb有效偏在於晶界，藉此大幅度提高磁石之保磁力而不會降低殘留磁通密度。

又，亦考慮將Dy或Tb以分散至有機溶劑中之狀態添加至Nd系磁石，藉此使Dy或Tb偏在配置於磁石之晶界。然而，通常若將有機溶劑添加至磁石，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含有物於高溫之前仍殘留，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，可使有機金屬化合物中所含之微量之Dy或Tb有效偏在配置於磁石之晶界，並且將添加有有機金屬化合物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：將磁石原料粉碎成磁石粉末；於上述已粉碎之磁石粉末中添加由以下結構式 $\text{M}-(\text{OR})_x$ （式中，M係Dy或Tb，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，藉此使上述有機金屬化合物附著於上述磁石粉末之粒子表面；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，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 $M-(OR)_x$ 之 R 係烷基。

又，本發明之永久磁石之特徵在於，上述結構式 $M-(OR)_x$ 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特徵在於，對上述成形體進行預燒之步驟係於 200°C~900°C 之溫度範圍內將上述成形體保持特定時間。

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：將磁石原料粉碎成磁石粉末；於上述已粉碎之磁石粉末中添加由以下結構式 $M-(OR)_x$ (式中，M 係 Dy 或 Tb，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，藉此使上述有機金屬化合物附著於上述磁石粉末之粒子表面；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製造方法之特徵在於，上述結構式 $M-(OR)_x$ 之 R 係烷基。

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 係碳數為 2~6 之烷基中之任一者。

進而，本發明之永久磁石之製造方法之特徵在於，對上述成形體進行預燒之步驟係於 $200^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內將上述成形體保持特定時間。

[發明之效果]

根據具有上述構成之本發明之永久磁石，可使所添加之有機金屬化合物中所含之微量 Dy 或 Tb 有效偏在於磁石之晶界。又，將添加有有機金屬化合物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金屬化合物之熱分解。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，由於 Dy 或 Tb 之添加量少於先前，因此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。即，藉由預燒處理，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 αFe ，不會大幅度降低磁石特性。

又，根據本發明之永久磁石，由於將磁石粉末進行預燒之步驟係藉由將磁石粉末於 $200^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內保持特定時間而進行，因此可使有機金屬化合物確實地進行熱分解而燒去必要量以上之所含碳。

又，根據本發明之永久磁石之製造方法，可製造使所添加之有機金屬化合物中所含之微量Dy或Tb有效偏在於磁石之晶界的永久磁石。又，將添加有有機金屬化合物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金屬化合物之熱分解。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。

又，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。即，藉由預燒處理，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，由於將磁石粉末進行預燒之步驟係藉由將磁石粉末於 $200^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內保持特定時間而進行，因此可使有機金屬化合物確實地進行熱分解而燒去必要量以上之所含碳。

【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，於後文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之形狀係隨著成形時使用之模腔之形狀而變化。

作為本發明之永久磁石1，例如使用Nd-Fe-B系磁石。又，於形成永久磁石1之各Nd晶體粒子之界面(晶界)，偏在有用以提高永久磁石1之保磁力之Dy(鐳)或Tb(釷)。再者，將各成分之含量設為Nd：25~37 wt%，Dy(或Tb)：0.01~5 wt%，B：1~2 wt%，Fe(電解鐵)：60~75 wt%。又，為提高磁特性，亦可少量含有Co、Cu、Al、Si等其他元素。

具體而言，於本發明之永久磁石1中，如圖2所示於構成永久磁石1之Nd晶體粒子10之表面上塗佈Dy層(或Tb層)11，藉此使Dy或Tb偏在於Nd晶體粒子10之晶界。圖2係將構成永久磁石1之Nd晶體粒子10放大表示之圖。

如圖2所示，永久磁石1包含Nd晶體粒子10、以及塗佈於Nd晶體粒子10之表面之Dy層(或Tb層)11。再者，Nd晶體粒子10包含例如Nd₂Fe₁₄B金屬間化合物，Dy層11包含例如(Dy_xNd_{1-x})₂Fe₁₄B金屬間化合物。

以下，對利用Dy層(或Tb層)11提高永久磁石1之保磁力之機制，使用圖3及圖4進行說明。圖3係表示強磁體之磁滯曲線之圖，圖4係表示強磁體之磁疇結構之模式圖。

如圖3所示，永久磁石之保磁力係於自經磁化之狀態施加朝向逆方向之磁場時，將磁極化設為0(即，進行磁化反轉)所需之磁場之強度。因此，若可抑制磁化反轉，則可獲得較高之保磁力。再者，於磁體之磁化過程中，存在基於磁矩之旋轉之旋轉磁化及作為磁疇邊界之磁壁(包含 90° 磁壁及 180° 磁壁)移動之磁壁移動。又，於本發明視作對象之如Nd-Fe-B系般之燒結體磁石中，逆磁疇最容易產生於作為主相之晶體粒之表面附近。因此，於本發明中，於Nd晶體粒子10之晶體粒之表面部分(外殼)，生成由Dy或Tb取代Nd之一部分而成之相，並抑制逆磁疇之生成。再者，於提高Nd₂Fe₁₄B金屬間化合物之保磁力(阻止磁化反轉)之效果之方面上，磁各向異性較高之Dy及Tb均係有效之元素。

於此，於本發明中，Dy、Tb之取代係如下所述藉由於將已粉碎之磁石粉末進行成形之前添加含有Dy(或Tb)之有機金屬化合物而進行。具體而言，於將添加有含有Dy(或Tb)之有機金屬化合物之磁石粉末進行燒結時，藉由濕式分散而均勻附著於Nd磁石粒子之粒子表面之該有機金屬化合物中之Dy(或Tb)，向Nd磁石粒子之晶體成長區域擴散滲入而進行取代，形成圖2所示之Dy層(或Tb層)11。其結果，如圖4所示Dy(或Tb)偏在於Nd晶體粒子10之界面，可提高永久磁石1之保磁力。

又，於本發明中，尤其是如下所述將由M-(OR)_x(式中，M係Dy或Tb，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Dy(或Tb)之有機金屬化合物(例如，乙醇鎢、正丙醇鎢、乙醇鈰等)添加至有機溶劑中，並於濕式狀態下混合於磁石粉末。藉此，使含有Dy(或Tb)之有機金屬化合物分散至有機溶劑中，從而可使含有Dy(或Tb)之有機金屬化合物有效地附著於Nd磁石粒子之粒子表面。

於此，作為滿足上述 $M-(OR)_x$ (式中， M 係Dy或Tb， 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Dy或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 係Dy或Tb， 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係Dy或Tb，R係碳數為2~6之烷基之任一者，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。

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Dy或Tb擴散滲透(固溶化)至晶體粒子10內。藉此，於本發明中，即便添加Dy或Tb，亦可將藉由Dy或Tb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。

再者，Dy層(或Tb層)11並非必須為僅由Dy化合物(或Tb化合物)構成之層，亦可為包含Dy化合物(或Tb化合物)與Nd化合物之混合體之層。於該情形時，添加Nd化合物，藉此形成包含Dy化合物(或Tb化合物)與Nd化合物之混合體之層。其結果，可促進Nd磁石粉末之燒結時之液相燒結。再者，作為需添加之Nd化合物，較理想的是 NdH_2 、乙酸釹水合物、乙醯丙酮釹(III)三水合物、2-乙基己酸釹(III)、六氟乙醯丙酮釹(III)二水合物、異丙醇釹、磷酸釹(III)n水合物、三氟乙醯丙酮釹、三氟甲烷磺酸釹等。

再者，作為使Dy或Tb偏在於Nd晶體粒子10之晶界之構成，亦可設為使含有Dy或Tb之粒散佈於Nd晶體粒子10之晶界之構成。即便係此類構成，亦可獲得相同之效果。再

者，使 Dy 或 Tb 如何偏在於 Nd 晶體粒子 10 之晶界係可藉由例如 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。

[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 5 進行說明。圖 5 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，利用氬壓碎法進行粗粉化。

接著，於(a)氧含量實質上為 0% 之包含氮氣體、Ar 氣體、He 氣體等惰性氣體之氣體環境中，或者(b)氧含量為 0.0001~0.5% 之包含氮氣體、Ar 氣體、He 氣體等惰性氣體之氣體環境中，將已粗粉碎之磁石粉末利用噴射磨機 41 進行微粉碎，設為具有特定尺寸以下(例如，0.1 μm ~5.0 μm)之平均粒徑之微粉末。再者，所謂氧濃度實質上為 0%，並不限定於氧濃度完全為 0% 之情形，亦可表示含有於微粉之表面上極少量地形成氧化覆膜之程度之量的氧。

另一方面，製作利用噴射磨機 41 進行微粉碎之微粉末中需添加之有機金屬化合物溶液。於此，於有機金屬化合物

溶液中預先添加含有Dy(或Tb)之有機金屬化合物並使其溶解。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 $M-(OR)_x$ (式中，M係Dy或Tb，R係碳數為2~6之烷基之任一者，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、乙醇鈰等)。又，對於需溶解之含有Dy(或Tb)之有機金屬化合物之量，並無特別限制，但如上所述較佳將Dy(或Tb)相對燒結後之磁石之含量設為0.001 wt%~10 wt%、較佳為0.01 wt%~5 wt%之量。

接著，向利用噴射磨機41分級之微粉末添加上述有機金屬化合物溶液。藉此，生成磁石原料之微粉末與有機金屬化合物溶液混合而成之漿料42。再者，有機金屬化合物溶液之添加係於包含氮氣體、Ar氣體、He氣體等惰性氣體之氣體環境下進行。

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、以及利用溶劑等製成漿料狀後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，亦可使有機金屬化合物溶液於成形後之煅燒階段揮發。

如圖5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，於氬氣環境下以 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)，藉此進行氬中預燒處理。將預燒中之氬供給量設為 5 L/min。於該氬中預燒處理中，進行使有機金屬化合物熱分解而減少預燒體中之碳量之所謂脫碳 (decarbonizing)。又，氬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。

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°C 為止，其後保持5分鐘。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。

[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6進行說明。圖6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5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°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，進行使殘存之有機金屬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 $0.2 \text{ wt\%}$ 、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。

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，較佳為設為 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7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7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5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，可使製造步驟簡單化。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，於已粉碎之釹磁石粉末中，添加正丙醇鎢5 wt%作為含有Dy(或Tb)之有機金屬化合物。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。

(實施例2)

將需添加之有機金屬化合物設為乙醇鋇。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鋇，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8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8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金屬化合物熱分解，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係Dy或Tb，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係Dy或Tb，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9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10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11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12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13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9、圖11、圖12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10之測繪圖中，白色部分表示Dy元素之分佈。若參照圖10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13之測繪圖中，白色部分表示Tb元素之分佈。若參照圖13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14係表示比較例1之永久磁石之燒結後之SEM照片之圖。圖15係表示比較例2之永久磁石之燒結後之SEM照片之圖。圖16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 αFe 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 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2、3般，若

燒結步驟中有機金屬化合物中之C含有物於高溫之前仍殘留，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，藉此可使有機金屬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 αFe 相93之虞。其結果，如圖9~圖13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。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17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，圖17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17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17，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，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，向已粉碎之釹磁石之微粉末加入添加有由 $\text{M}(\text{OR})_x$ (式中，M係Dy或Tb，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有機金屬化合物溶液，從而使有機金屬化合物均勻地附著於釹磁石之粒子表面。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。其後，藉由進行真空燒結或加壓燒結而製造永久磁石1。藉此，即便使Dy或Tb之添加量少於先前，亦可使所添加之Dy或Tb有效偏在於磁石之晶界。其結果，減少Dy或Tb之使用量，可抑制殘留磁通密度之下降，並且可藉由Dy或Tb充分提高保磁力。又，與添加其他有機金屬化合物之情形相比，可容易進行脫碳，不存在由於燒結後之磁石內所含之碳而使保磁力下降之虞，又，

可緻密地燒結磁石整體。

進而，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，由於Dy或Tb之添加量少於先前，因此可抑制殘留磁通密度之下降。

又，將添加有有機金屬化合物之磁石在燒結之前於氫氣環境下進行預燒，藉此使有機金屬化合物熱分解而可預先燒去(減少碳量)磁石粒子中所含之碳，於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。

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，將磁石粉末或成形體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 wt%、更佳為未達0.1 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 αFe ，不會大幅度降低磁石特性。

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有機金屬化合物之熱分解。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。

又，由於進行脫氫處理之步驟係藉由於 $200^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內將磁石粉末保持特定時間而進行，因此即便於進行氫中預燒處理之Nd系磁石中生成活性度較高之 NdH_3 之情形時，亦不殘留地而可過渡到活性度較低之 NdH_2 。

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，於上述實施例1~4中，作為添加至磁石粉末之含有Dy或Tb之有機金屬化合物，使用正丙醇鎢、乙醇鎢或乙醇鈦，但若係由 $\text{M}-(\text{OR})_x$ (式中，M係Dy或Tb，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係表示強磁體之磁滯曲線之圖。

圖4係表示強磁體之磁疇結構之模式圖。

圖5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6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7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8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9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10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11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12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13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 14係表示比較例 1之永久磁石之燒結後之SEM照片之圖。

圖 15係表示比較例 2之永久磁石之燒結後之SEM照片之圖。

圖 16係表示比較例 3之永久磁石之燒結後之SEM照片之圖。

圖 17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
10	Nd晶體粒子
11	Dy層(Tb層)
41	噴射磨機
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

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： 100 111114

※申請日： 100.3.30

※IPC 分類：H01F 41/02

H01F 1/053

H01F 1/08

(2006.01)

(2006.01)

(2006.01)

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。對已粉碎之釹磁石之微粉末加入添加有由 $M-(OR)_x$ (式中，M係Dy或Tb，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有機金屬化合物溶液，從而使有機金屬化合物均勻地附著於釹磁石之粒子表面。其後，於氫氣環境下以 $200^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 將已乾燥之磁石粉末保持數小時，藉此進行氫中預燒處理，進而，於真空氣體環境下以 $200^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 將藉由氫中預燒處理而預燒之粉末狀的預燒體保持數小時，藉此進行脫氫處理。其後，將粉末狀之預燒體進行壓縮成形，進行煅燒，藉此製造永久磁石。

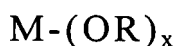
三、英文發明摘要：

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：

將磁石原料粉碎成磁石粉末；

於上述已粉碎之磁石粉末中添加由以下結構式



(式中，M係Dy或Tb，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，藉此使上述有機金屬化合物附著於上述磁石粉末之粒子表面；

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

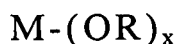
對上述成形體進行燒結。

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之永久磁石，其中燒結後所殘存之碳量未達0.2 wt%。
6. 如請求項1至5中任一項之永久磁石，其中對上述磁石粉末進行預燒之步驟係於200℃~900℃之溫度範圍內將上述磁石粉末保持特定時間。

7. 一種永久磁石之製造方法，其特徵在於包含如下步驟：

將磁石原料粉碎成磁石粉末；

於上述已粉碎之磁石粉末中添加由以下結構式



(式中，M係Dy或Tb，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，藉此使上述有機金屬化合物附著於上述磁石粉末之粒子表面；

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。

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係烷基。

9. 如請求項8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。

10. 如請求項7至9中任一項之永久磁石之製造方法，其中對上述磁石粉末進行預燒之步驟係於200℃~900℃之溫度範圍內將上述磁石粉末保持特定時間。

八、圖式：

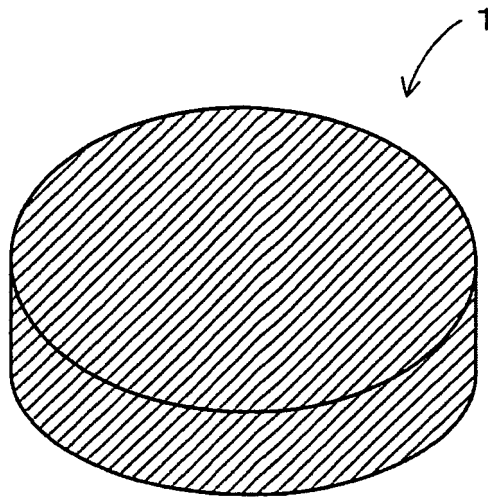


圖1

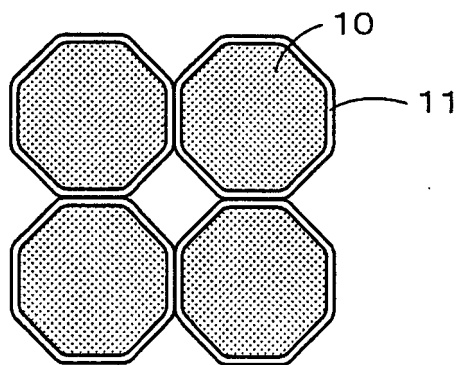


圖2

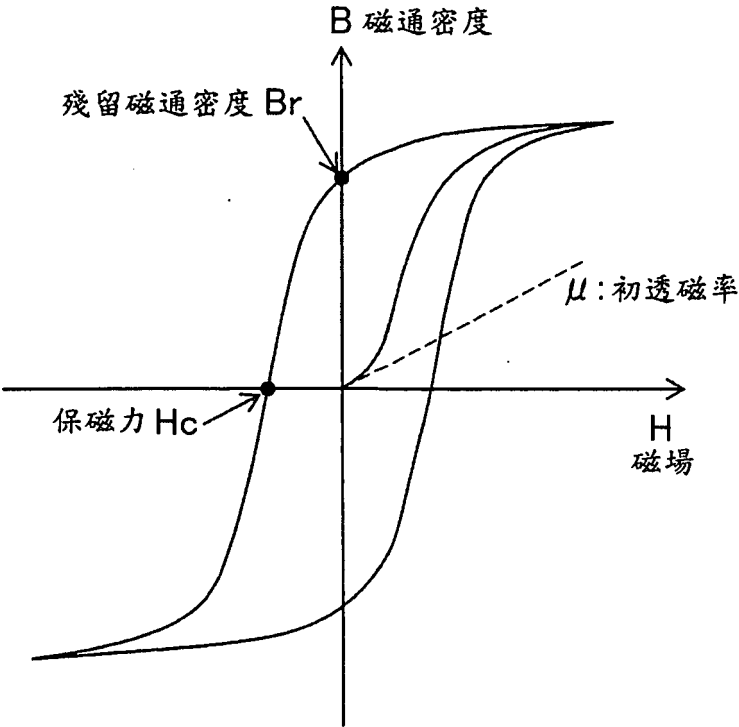


圖3

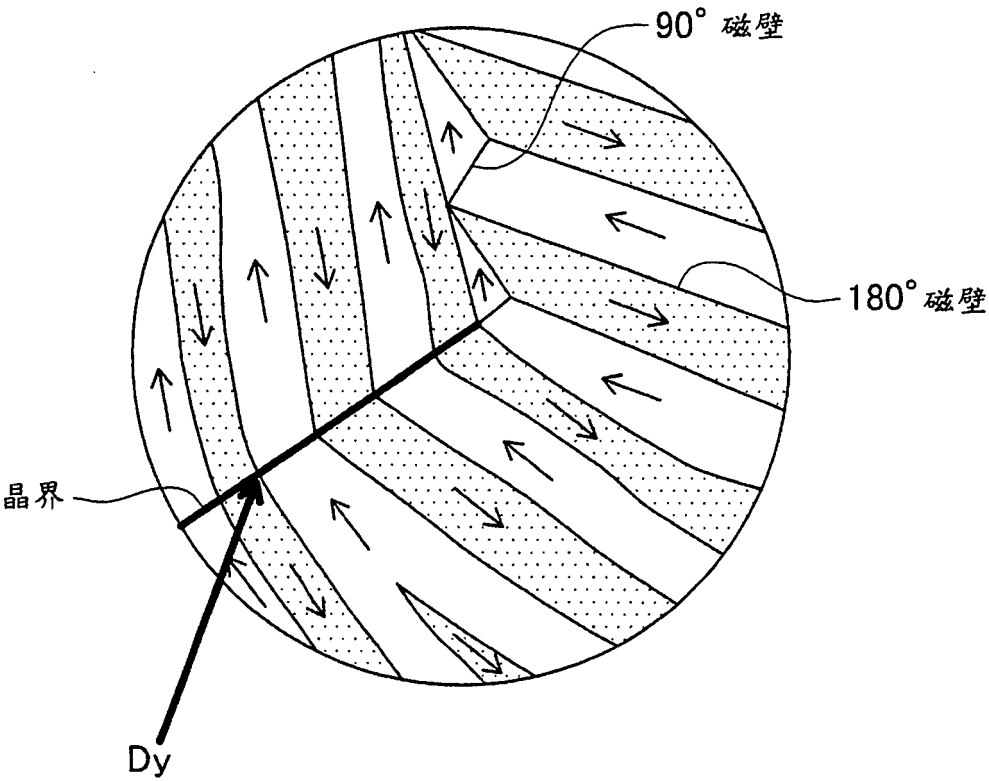
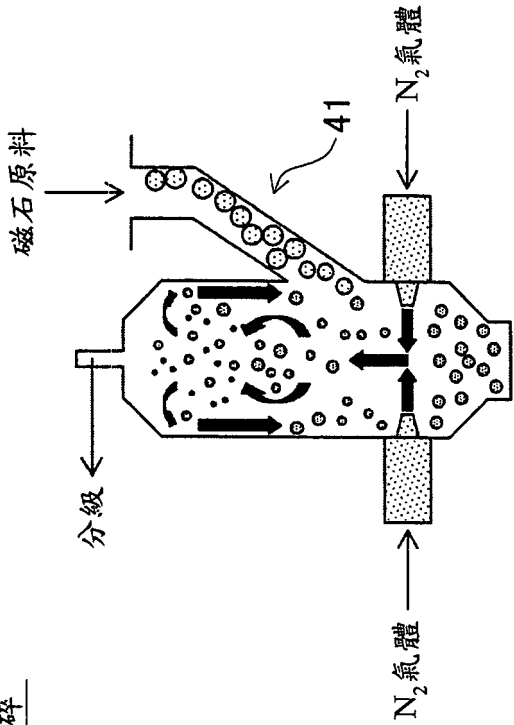
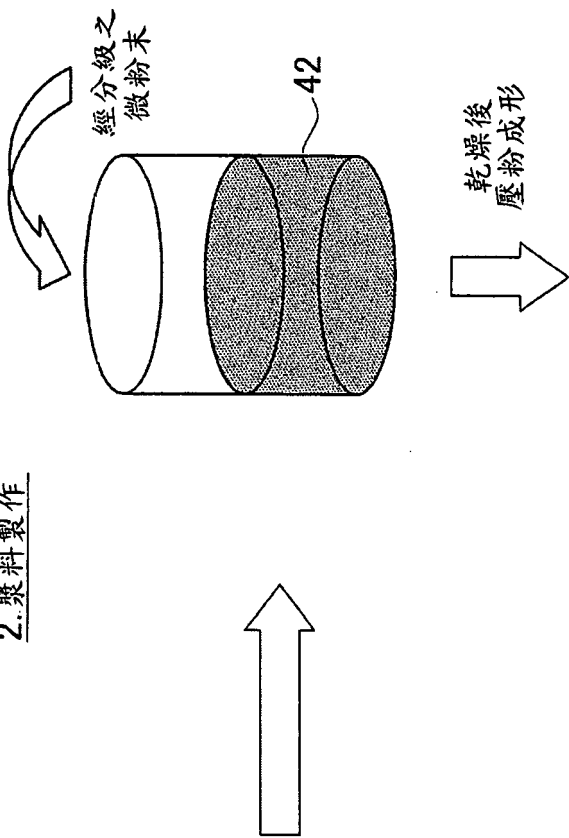


圖4

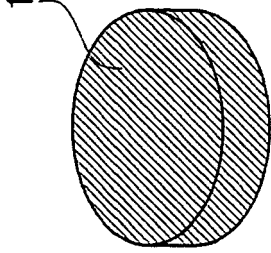
1. 微粉碎



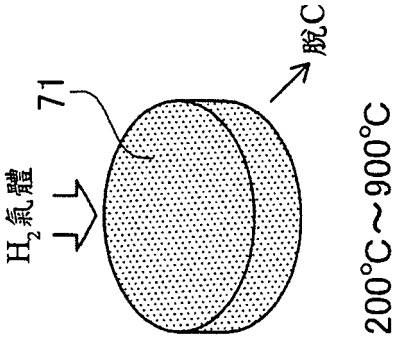
2. 漿料製作



5. 燒結



4. 氫中預燒處理



3. 壓粉成形・磁場定向

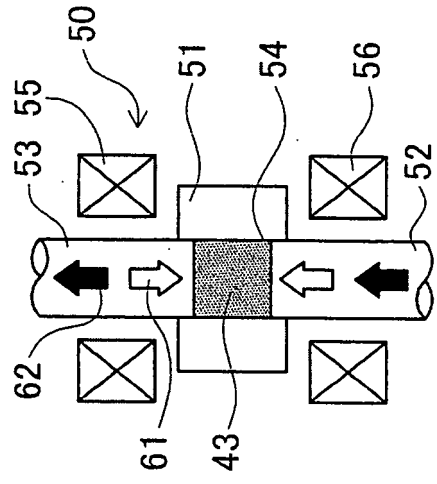
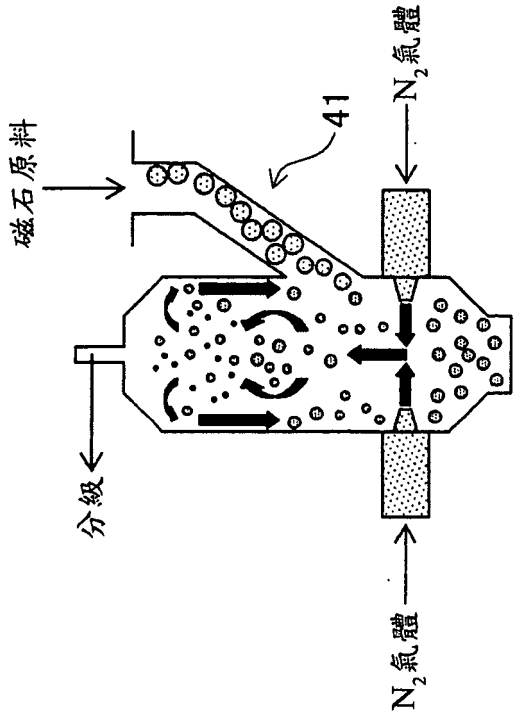
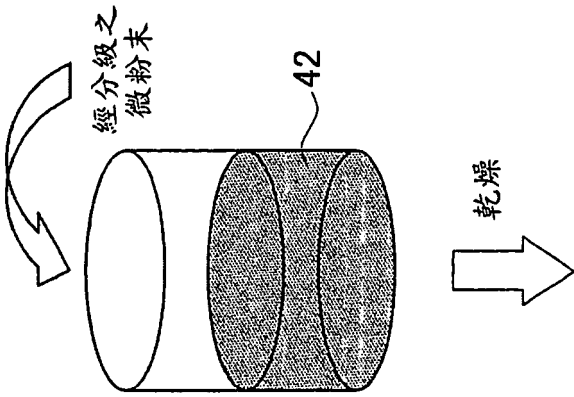


圖5

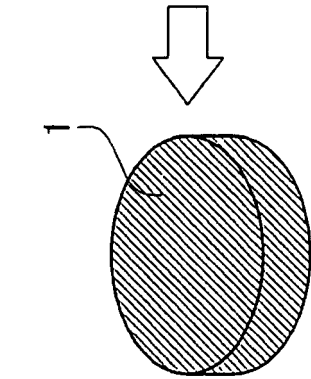
1. 微粉碎



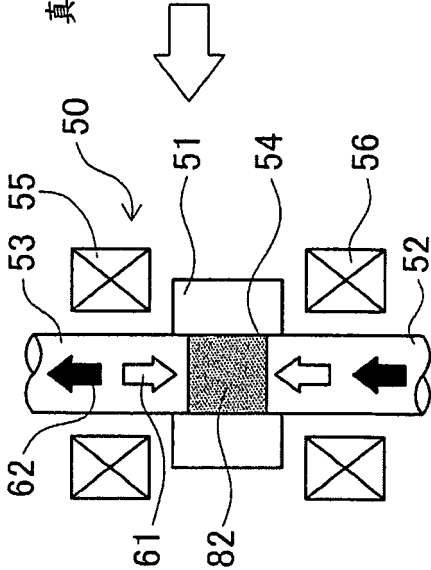
2. 漿料製作



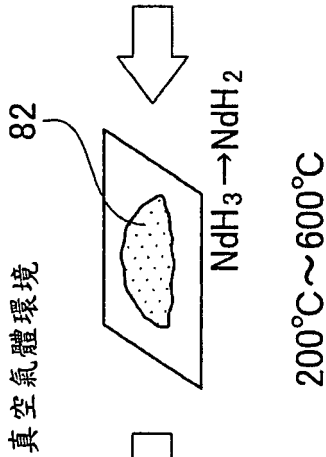
6. 燒結



5. 壓粉成形・磁場定向



4. 脫氫處理



3. 氫中預燒處理

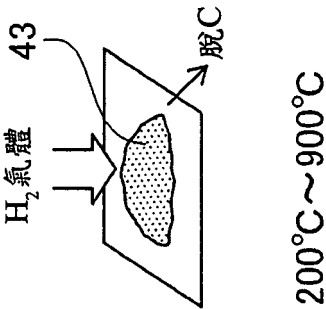


圖6

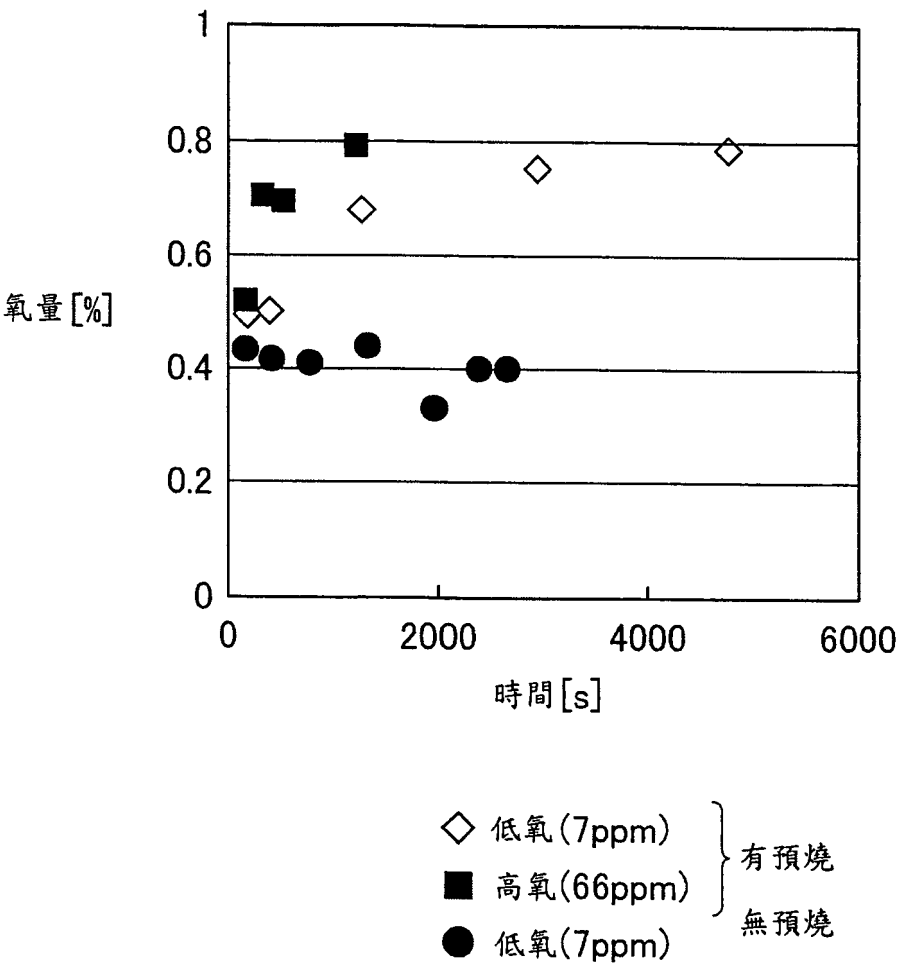


圖 7

	M	OR	預燒	碳量(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8

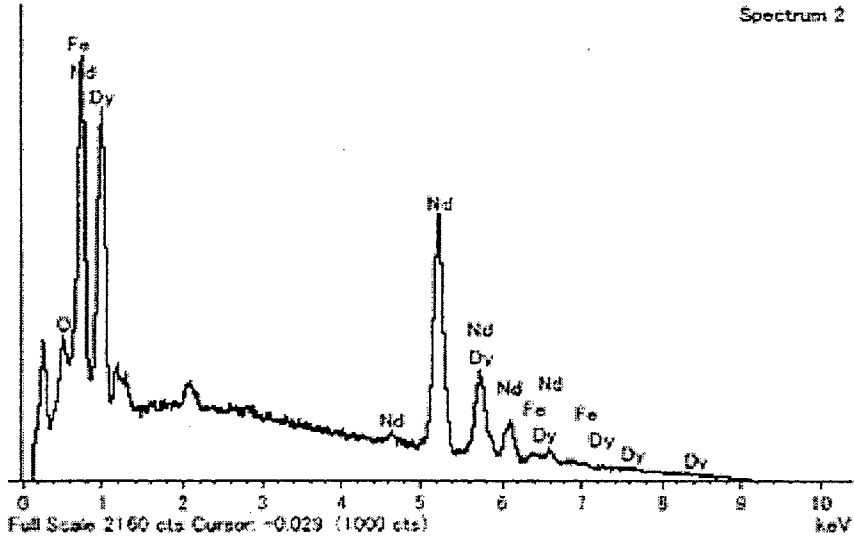
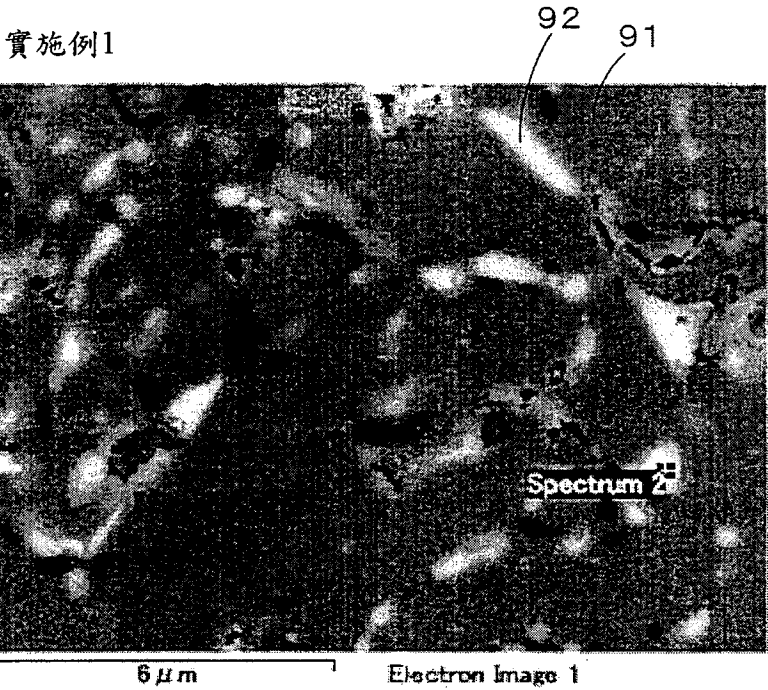


圖 9

實施例1

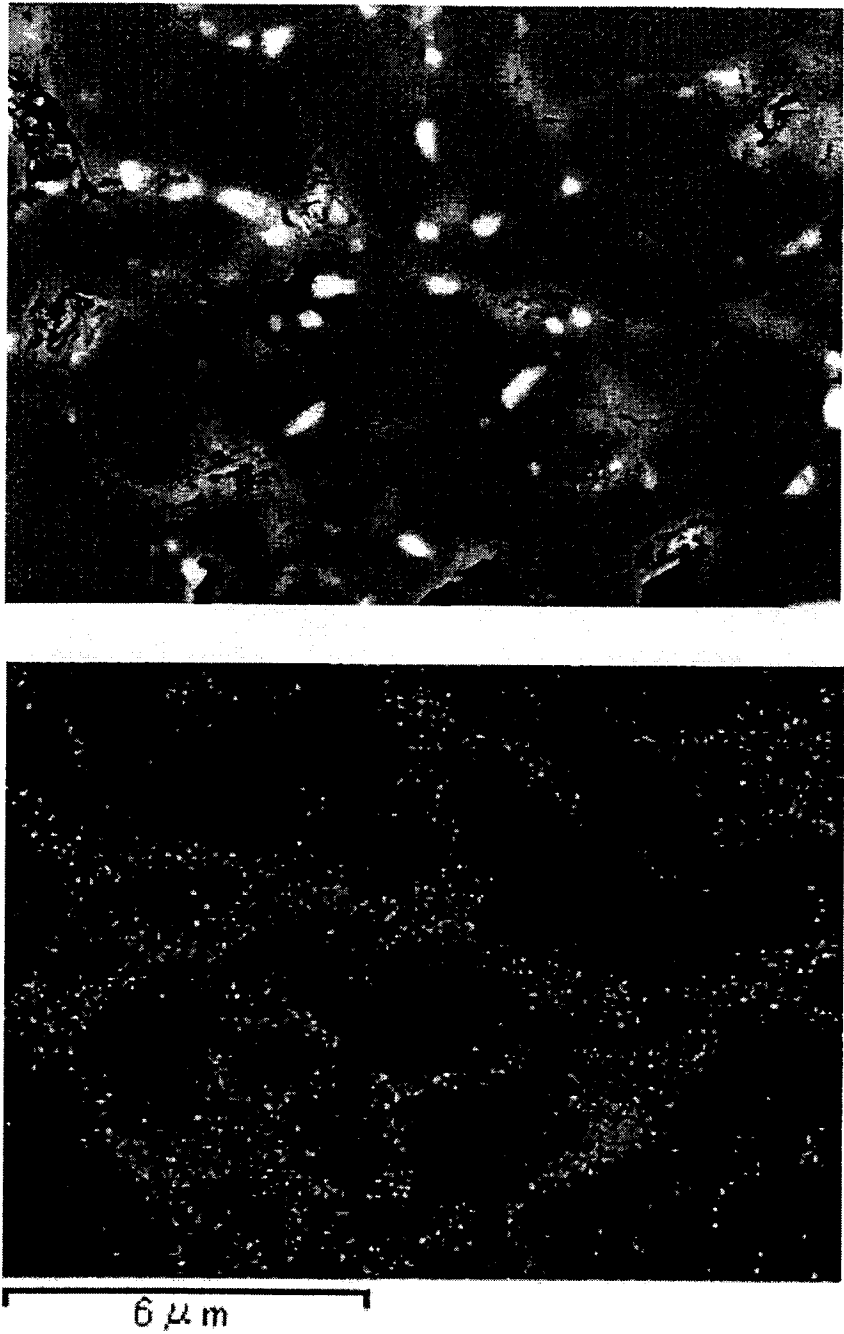


圖10

實施例2

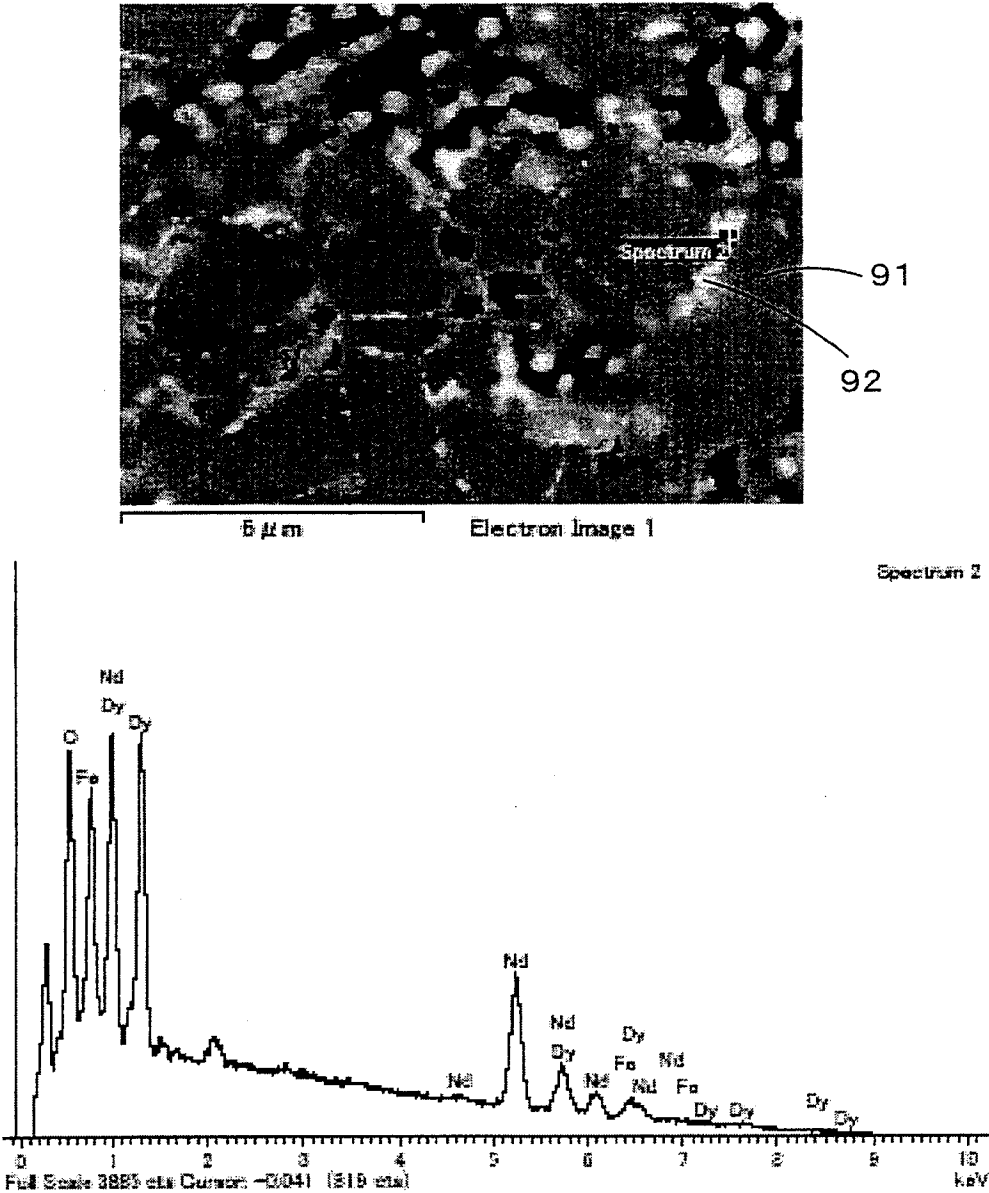


圖11

實施例3

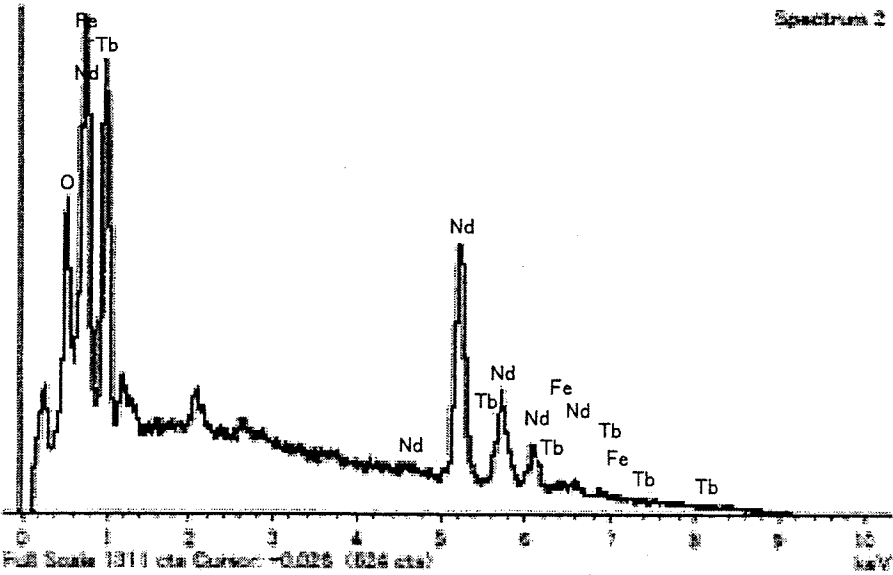
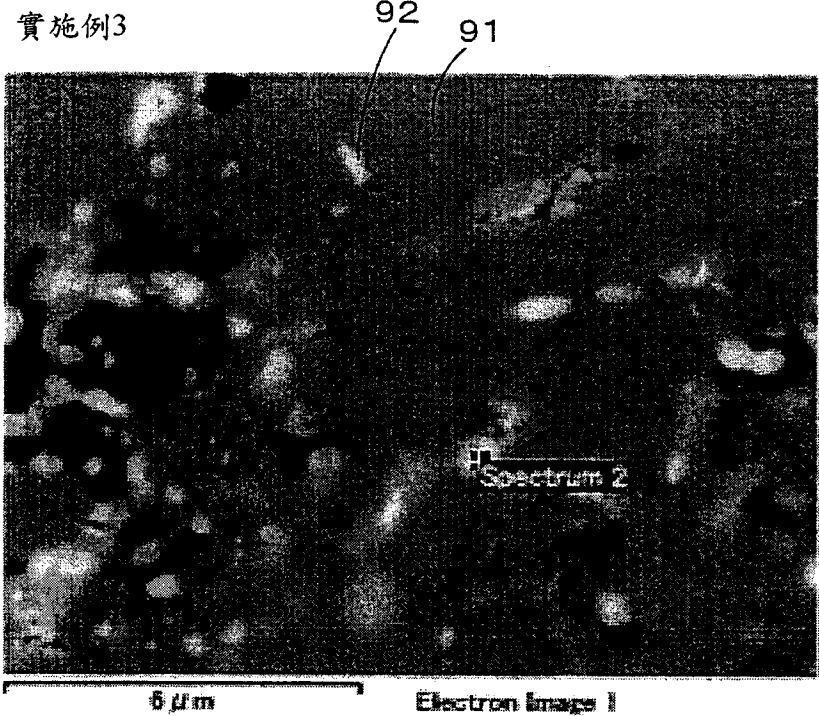


圖12

實施例3

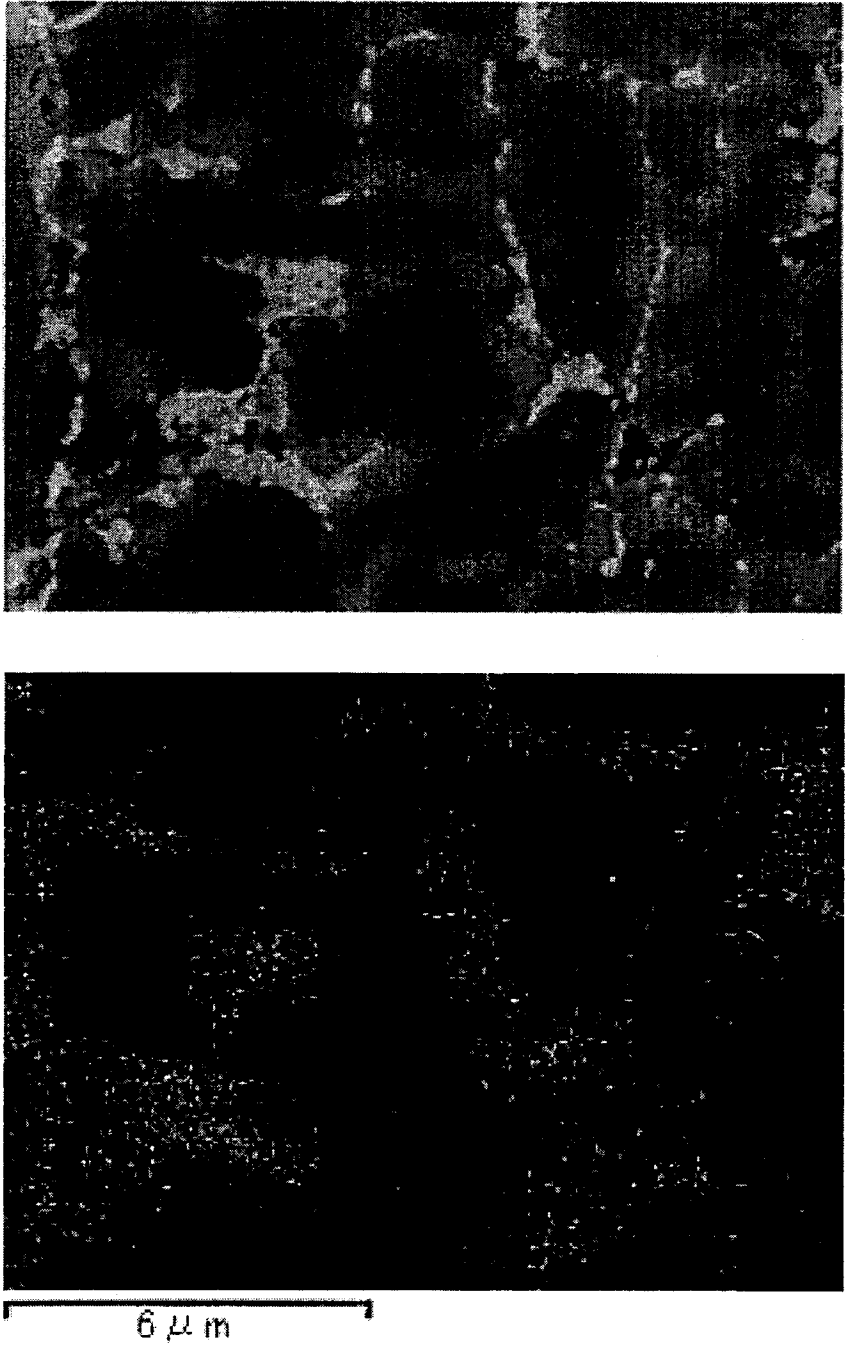


圖13

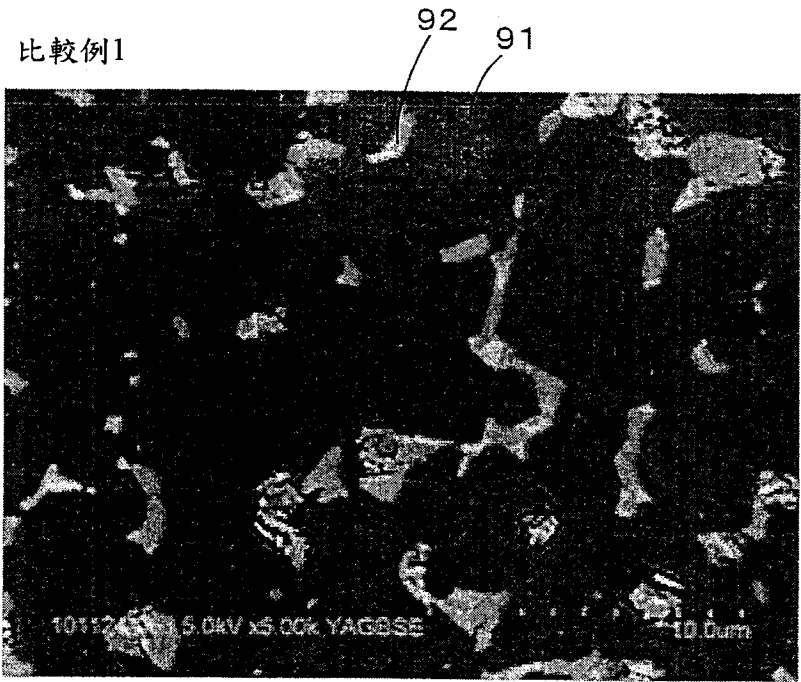


圖 14

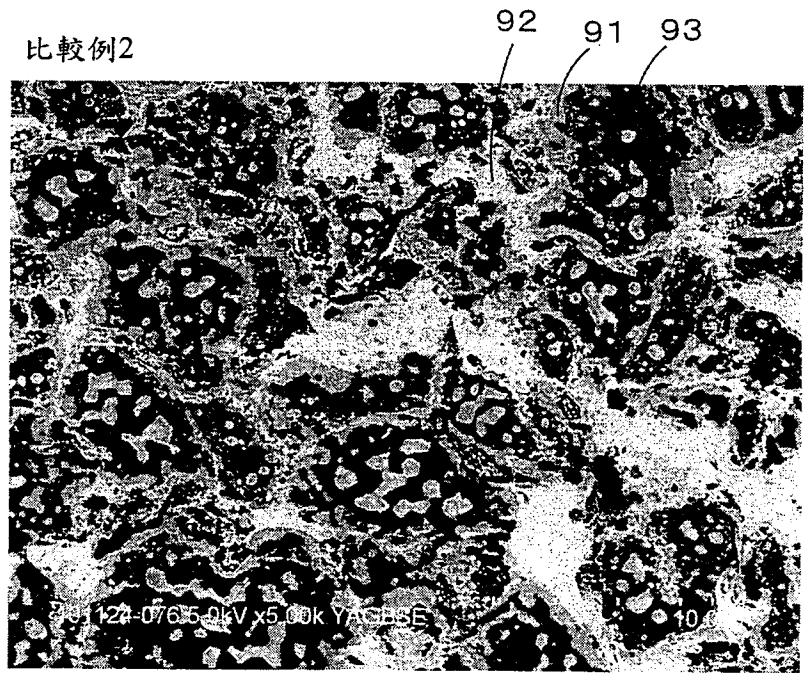


圖 15

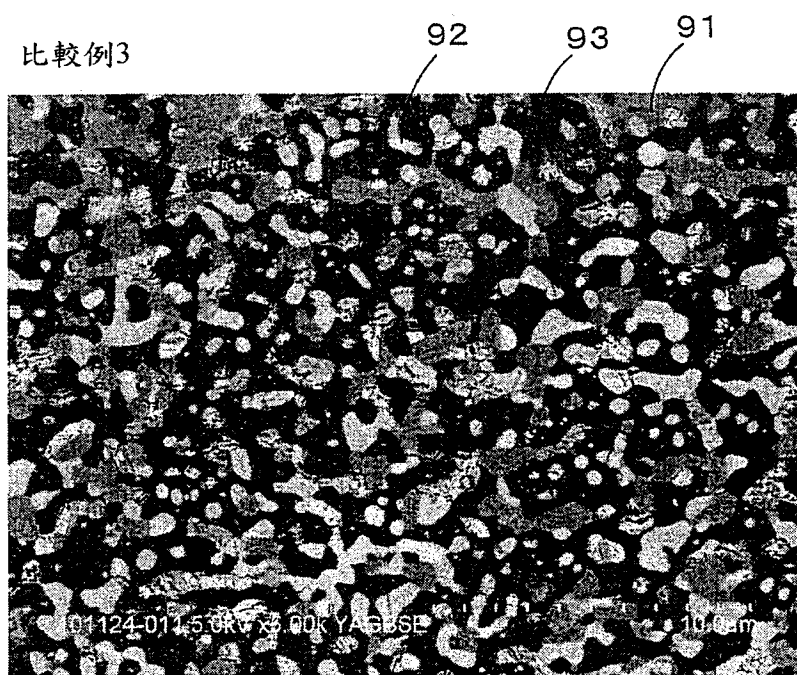


圖16

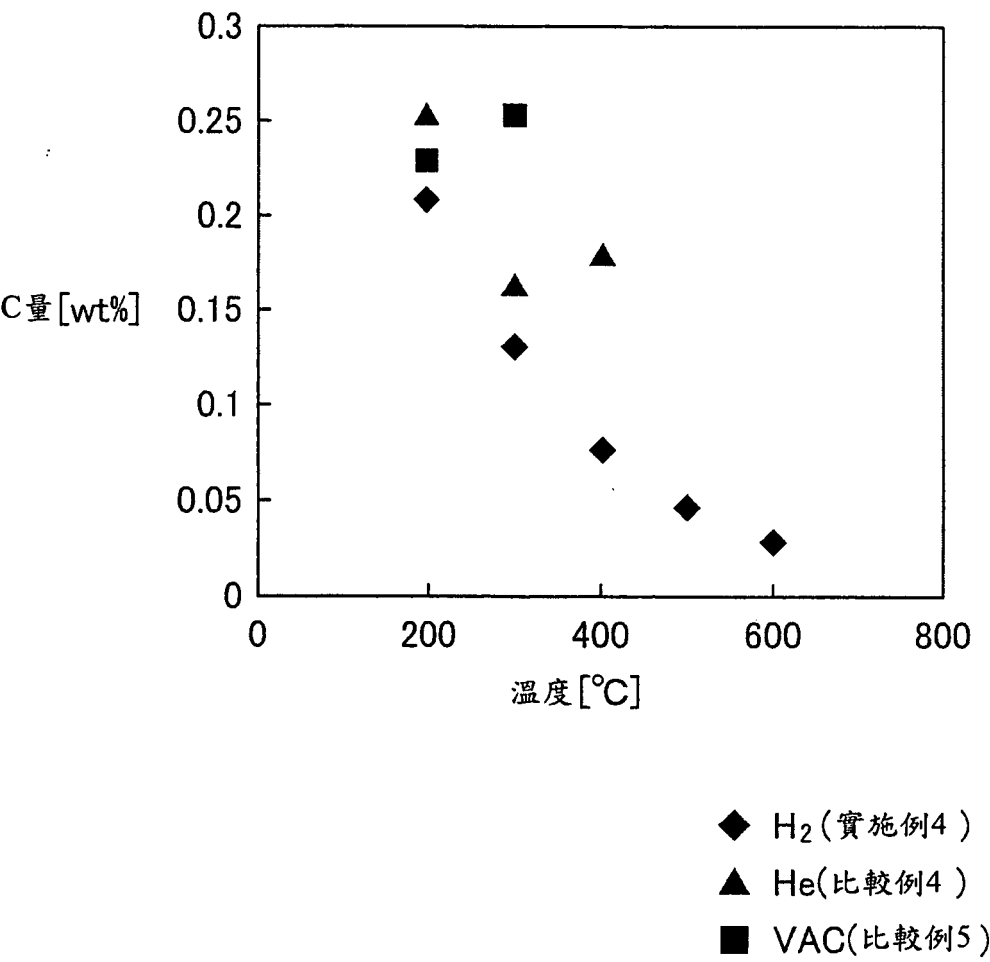


圖17

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 6 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	永久磁石
41	噴射磨機
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
82	預燒體

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)