

發明專利說明書

(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)

公告本

※申請案號：95102872

※申請日期：95年01月25日

※IPC分類：H01F 1/053

一、發明名稱：

(中) 機能分級式稀土族永久磁鐵

(英) Functionally graded rare earth permanent magnet

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 4 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) 島尾正信

(英) SHIMAO, MASANOBU

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

4. 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：

【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 ; 2005/03/23 ; 2005-084149 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：機能分級式稀土族永久磁鐵

揭示一種為燒結磁體形式之機能分級式稀土族永久磁鐵，其具有組成物 $R^1_a R^2_b T_c A_d F_e O_f M_g$ ，其中環繞 $(R^1, R^2)_2 T_{14} A$ 四方晶系主相晶粒之晶粒邊界中的 $R^2 / (R^1 + R^2)$ 濃度平均高於包含於主相晶粒中之 $R^2 / (R^1 + R^2)$ 的濃度， R^2 之分佈係使得其濃度從磁體中心至表面平均地增加， (R^1, R^2) 氧氟化物存在從磁體表面延伸至深度至少 $20 \mu m$ 之晶粒邊界區域中的晶粒邊界，及磁體表層保磁力高於內部。本發明提供具有改良熱阻抗之永久磁鐵。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

Functionally Graded Rare Earth Permanent Magnet

A functionally graded rare earth permanent magnet is in the form of a sintered magnet body having a composition $R^1_a R^2_b T_c A_d F_e O_f M_g$, wherein the concentration of $R^2 / (R^1 + R^2)$ contained in grain boundaries surrounding primary phase grains of $(R^1, R^2)_2 T_{14} A$ tetragonal system within the sintered magnet body is on the average higher than the concentration of $R^2 / (R^1 + R^2)$ contained in the primary phase grains, R^2 is distributed such that its concentration increases on the average from the center toward the surface of the magnet body, the oxyfluoride of (R^1, R^2) is present at grain boundaries in a grain boundary region that extends from the magnet body surface to a depth of at least $20 \mu m$, and the magnet body includes a surface layer having a higher coercive force than in the interior. The invention provides permanent magnets having improved heat resistance.

七、指定代表圖

(一)、本案指定代表圖為：第 (1) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：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：

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於具有分級式機能之高效稀土族永久磁鐵，其表層保磁力高於內部，且具有有效之經改良熱阻抗。

【先前技術】

因為優異磁特性，發現到 Nd-Fe-B 永久磁鐵之應用範圍增加。為了滿足現今環境問題，磁鐵之使用範圍擴充至涵蓋家用電器、工業裝置、電動機車及風力發電機。此需要在 Nd-Fe-B 磁鐵之效能上進一步改良。

當溫度上升，Nd-Fe-B 磁鐵之保磁力降低。因此，磁鐵之使用溫度 (service temperature) 受到保磁力大小及磁電路磁導之影響。磁鐵必需具有高保磁力以在高溫下使用。已建議很多方法用於增加保磁力，包括晶粒細化、使用 Nd 量增加之合金組成物、及加入有效之元素。現今最常用之方法為使用 Dy 或 Tb 部分地取代 Nd 之合金組成物。藉由用 Dy 或 Tb 取代 $Nd_2Fe_{14}B$ 化合物中之一些 Nd，則該化合物之各向異性磁場及保磁力均增加。另一方面，以 Dy 或 Tb 之取代使化合物飽和磁極化降低。因此，只要用此方法降低保磁力，則殘磁之降低係無法避免的。

JP 3,471,876 揭示具有改良抗腐蝕性之稀土磁鐵，其包括至少一稀土族元素 R，且其由如下方式製得：藉由在氟氣體氛圍或包含氟氣體氛圍中進行氟化處理，以在磁鐵表層形成 RF_3 化合物或 RO_xF_y 化合物 (其中 x 及 y 之數值

(2)

滿足 $0 < x < 1.5$ 及 $2x + y = 3$) 或者組成相中具有 R 之其混合物，另在 200 至 1,200°C 進行熱處理。

JP-A 2003-282312 揭示 R-Fe-(B,c)燒結磁鐵 (其中 R 為稀土族元素，至少 50%之 R 為 Nd 及 / 或 Pr)，其具有經改良可磁化性，且其係由如下方式製得：混合為 R-Fe-(B,C)燒結磁鐵之合金粉末與稀土族氟化物粉末，使得粉末混合物包含 3 至 20 重量%稀土族氟化物 (稀土族較佳為 Dy 及 / 或 Tb)，使粉末混合物在磁場中配向，及加以壓緊及燒結，則主相主要由 $Nd_2Fe_{14}B$ 晶粒組成，晶粒邊界相在主相晶粒邊界或晶粒邊界三相點上形成，該晶粒邊界相包含稀土族氟化物，稀土族氟化物佔總燒結磁鐵之 3 至 20 重量%。明確言之，提供之 R-Fe-(B,C)燒結磁鐵 (其中 R 為稀土族元素，至少 50%之 R 為 Nd 及 / 或 Pr)，其中磁鐵包括主要由 $Nd_2Fe_{14}B$ 晶粒組成之主相，及晶粒邊界相包含稀土族氟化物，主相包含 Dy 及 / 或 Tb，主相包含一區域，其中 Dy 及 / 或 Tb 之濃度低於總主相中 Dy 及 / 或 Tb 之平均濃度。

然而這些建議在改良保磁力上係不夠的。

JP-A 2005-11973 揭示稀土族-鐵-硼系磁鐵，其由如下方式製得：將磁鐵置於真空槽中，將元素 M 或包含元素 M 之合金 (M 代表一或多種選自 Pr、Dy、Tb 及 Ho 之稀土族元素) 沉積，在真空槽中藉由物理方法將整個或部分磁鐵表面蒸發或霧化，及進行包覆塗覆 (pack cementation)，則元素 M 擴散及從磁鐵表面滲透至磁鐵內部至至少一

(3)

深度，該深度相當於暴露在磁鐵最外層表面上晶粒之半徑，以形成具有富含元素 M 之晶粒邊界層。在晶粒邊界層上元素 M 之濃度在最近於磁體表面之位置上較高。因此，磁鐵具有晶粒邊界層，該晶粒邊界層藉由從磁鐵表面擴散之元素 M 而富含元素 M。保磁力 H_{cj} 及在總磁鐵中元素 M 含量具有下列關係：

$$H_{cj} \geq 1 + 0.2 \times M$$

其中 H_{cj} 為保磁力，其單位為 MA/m，M 為元素 M 在總磁鐵中之含量（重量%），及 $0.05 \leq M \leq 10$ 。然而，此方法之生產性非常不高且非常不實用。

【發明內容】

本發明目的係在於提供具有分級式機能之稀土族永久磁鐵，其表層保磁力高於內部，及其熱阻抗係有效地被改良。

一般而言，內建於磁電路之磁鐵在磁鐵整體並沒有呈現相同之磁導，亦即，磁鐵內部具有反磁場之分佈。例如，若板狀磁鐵在寬表面上具有一磁極，則其表面中心接收最大之反磁場。另外，相較於內部，磁鐵表層接收大的反磁場。所以，當磁鐵暴露於高溫下，則自其表層發生去磁性。關於 R-Fe-B 燒結磁鐵（其中 R 係一或多種選自包含 Sc 及 Y 之稀土族元素），典型地 Nd-Fe-B 燒結磁鐵，本

(4)

發明人發現到當 Dy 及 / 或 Tb 及 氟從磁鐵表面吸收及滲透至磁鐵內，Dy 及 / 或 Tb 及 氟係僅富含於鄰近於晶粒之界面處，以使磁鐵具有表層保磁力高於內部之分級式機能，且特別是磁鐵之保磁力從中心處往表層增加。因此，熱阻抗有效地被改良。

所以，本發明提供一種為燒結磁體形式之機能分級式稀土族永久磁鐵，其具有合金組成物 $R^1_a R^2_b T_c A_d F_e O_f M_g$ ，其中 R^1 為選自包含 Sc 及 Y 但不包含 Tb 及 Dy 之稀土族元素中之至少一元素， R^2 為 Tb 及 Dy 中之一者或二者，T 為鐵及鈷中之一者或二者，A 為硼及碳中之一者或二者，F 為氟，O 為氧，及 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 中之至少一元素，a 至 g 表示對應元素在合金中之原子百分比且範圍如下： $10 \leq a+b \leq 15$ ， $3 \leq d \leq 15$ ， $0.01 \leq e \leq 4$ ， $0.04 \leq f \leq 4$ ， $0.01 \leq g \leq 11$ ，剩餘為 c，磁體具有中心及表面。晶粒邊界環繞燒結磁體內 $(R^1, R^2)_2 T_{14} A$ 四方晶系之主相晶粒。包含於晶粒邊界之 $R^2 / (R^1 + R^2)$ 濃度平均高於包含於主相晶粒之 $R^2 / (R^1 + R^2)$ 的濃度。 R^2 之分佈使其濃度從磁體中心至表面平均地增加。 (R^1, R^2) 氧氟化物存在從磁體表面延伸至深度至少 $20 \mu m$ 之晶粒邊界區域中的晶粒邊界。磁體表層之保磁力高於磁體內部。

在較佳具體例中，在晶粒邊界 (R^1, R^2) 氧氟化物包含 Nd 及 / 或 Pr，包含於晶粒邊界之氧氟化物中 Nd 及 / 或 Pr

(5)

對 (R^1+R^2) 的原子比高於包含於晶粒邊界處但 R^3 氧氟化物及氧化物除外下 Nd 及 / 或 Pr 對 (R^1+R^2) 的原子比，其中 R^3 為選自包含 Sc 及 Y 之稀土族元素中至少一元素。

在較佳具體例中， R^1 包括至少 10 原子 % 之 Nd 及 / 或 Pr；T 包括至少 60 原子 % 鐵；及 A 包括至少 80 原子 % 硼。

本發明永久磁鐵具有的磁結構中表層保磁力高於內部，且具有有效地改良之熱阻抗。

【實施方式】

本發明稀土族永久磁鐵為具有式 (1) 合金組成物之燒結磁體的形式。



其中 R^1 為選自包含 Sc 及 Y 但不包含 Tb 及 Dy 之稀土族元素中之至少一元素， R^2 為 Tb 及 Dy 中之一者或二者，T 為鐵及鈷中之一者或二者，A 為硼及碳中之一者或二者，F 為氟，O 為氧，及 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 中之至少一元素，a 至 g 表示對應元素在合金中之原子百分比且範圍如下： $10 \leq a+b \leq 15$ ， $3 \leq d \leq 15$ ， $0.01 \leq e \leq 4$ ， $0.04 \leq f \leq 4$ ， $0.01 \leq g \leq 11$ ，剩餘為 c。

(6)

明確言之， R^1 係選自 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Ho、Er、Yb 及 Lu。合宜地， R^1 包含 Nd 及 / 或 Pr 為主要組份， R^1 中之 Nd 及 / 或 Pr 之量較佳至少 10 原子%，更佳 R 至少 50 原子%。 R^2 為 Tb 及 Dy 中之一者或二者。

R^1 及 R^2 之總量 (a+b) 為 10 至 15 原子%，如上所述，及較佳為 12 至 15 原子%。 R^2 的量 (b) 為 0.01 至 8 原子%，較佳為 0.05 至 6 原子%，及更佳為 0.1 至 5 原子%。

T 的量 (c)，其中 T 為 Fe 及 / 或 Co，較佳至少 60 原子%，及更佳至少 70 原子%。雖然可省略鈷 (即 0 原子%)，但是為了改良殘磁之溫度穩定性或其他目的，可包含之鈷的量至少 1 原子%，較佳為至少 3 原子%，更佳至少 5 原子%。

A 為硼及 / 或碳，較佳地包含至少 80 原子% (更佳至少 85 原子%) 之硼。A 的量 (d) 為 3 至 15 原子%，如上所述，較佳為 4 至 12 原子%，及更佳為 5 至 8 原子%。

氟的量 (e) 為 0.01 至 4 原子%，如上所述，較佳為 0.02 至 3.5 原子%，及更佳為 0.05 至 3.5 原子%。氟量太低時，保磁力不會增強。氟量太高會改變晶粒邊界相，並造成保磁力降低。

氧量 (f) 為 0.04 至 4 原子%，如上所述，較佳為 0.04 至 3.5 原子%，及更佳為 0.04 至 3 原子%。

金屬元素 M 之量 (g) 為 0.01 至 11 原子%，如上所述，較佳為 0.01 至 8 原子%，及更佳為 0.02 至 5 原子%。其他

(7)

金屬元素 M 之存在量為至少 0.05 原子%，及特別是至少 0.1 原子%。

燒結磁體具有中心及表面。在本發明中，組成元素 F 及 R^2 在燒結磁體中之分佈係使得其濃度從磁鐵中心至表面平均地增加。明確言之，F 及 R^2 的濃度在磁體表面最高及朝向磁體中心緩慢地降低。在磁體中心可不存在氟，因為本發明僅需要在從磁體表面至深度至少 $20\mu\text{m}$ 之晶粒邊界區域中之晶粒邊界存在 R^1 及 R^2 之氧氟化物，典型地為 $(R^1_{1-x}R^2_x)OF$ (其中 x 為 0 至 1 之數目)。晶粒邊界係環繞燒結磁體內 $(R^1, R^2)_2T_{14}A$ 四方晶系之主相晶粒，而包含於晶粒邊界之 $R^2/(R^1+R^2)$ 濃度平均地高於包含於主相晶粒之 $R^2/(R^1+R^2)$ 的濃度。

在較佳具體例中，存在於晶粒邊界之 (R^1, R^2) 之氧氟化物係包含 Nd 及 / 或 Pr，及包含於晶粒邊界之氧氟化物中 Nd 及 / 或 Pr 對 (R^1+R^2) 之原子比係高於包含於晶粒邊界但 R^3 氧氟化物及氧化物除外中 Nd 及 / 或 Pr 對 (R^1+R^2) 之原子比，其中 R^3 為選自包含 Sc 及 Y 之稀土族元素中之至少一元素。

本發明稀土族永久磁鐵之製造如下：藉由使 Tb 及 / 或 Dy 及氟從 R-Fe-B 燒結磁體之表面吸收及滲入。之後 R-Fe-B 燒結磁體可用習知方法製造，包含將母合金 (mother alloy) 壓碎、研磨、壓緊及燒結。

此處所用母合金包含 R、T、A 及 M。R 係選自包含 Sc 及 Y 之稀土族元素之至少一元素。R 典型地選自 Sc、Y

(8)

、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Yb 及 Lu。合宜地，R 包含 Nd、Pr 及 Dy 為主要組份，這些包含 Sc 及 Y 之稀土族元素較佳之存在量為總合金之 10 至 15 原子%，更佳為 12 至 15 原子%。更合宜地，R 包含 Nd 及 Pr 中之一者或二者的量為全部 R 之至少 10 原子%，特別是至少 50 原子%。T 為 Fe 及 Co 中之一者或二者，且所包含 Fe 量較佳佔總合金至少 50 原子%，及更佳至少 65 原子%。A 為硼及碳中之一者或二者，且所包含硼量較佳佔總合金 2 至 15 原子%，及更佳為 3 至 8 原子%。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 中之至少一元素。所包含之 M 量可佔總合金之 0.01 至 11 原子%，及較佳為 0.1 至 5 原子%。剩餘部分係由伴隨之雜質，如 N 及 O，構成。

母合金之製備如下：在真空中或惰性氣體氛圍（典型地為氬氛圍）中將金屬或合金供料熔融，將熔融物澆鑄至平坦鑄模或書狀鑄模（book mold）或進行薄片狀鑄造。可用之另一方法為二合金方法，其包括分開地製成組成相關合金之主相之約為 $R_2Fe_{14}B$ 化合物組成物的合金及在燒結溫度下為液相之富含 R 之合金，將之壓碎，然後秤重及混合。約為主相組成物之合金，若需要，則進行均化處理，以增加 $R_2Fe_{14}B$ 化合物相之量，因為 α -Fe 視澆鑄期間之冷卻速率及合金組成而可能會留下。均化處理之加熱溫度在 700 至 1,200°C，至少 1 小時於真空中或於 Ar 氛圍中。

(9)

作為液相輔劑之富含 R 合金可應用所謂的熔融驟冷或薄片狀鑄造技術，以及上述澆鑄技術。

母合金通常壓碎至尺寸 0.05 至 3 mm，較佳 0.05 至 1.5 mm。壓碎步驟使用 Brown 研磨機或氫化粉碎，對於這些合金為薄片澆鑄件時，較佳使用氫化粉碎。然後將粗粉末微細分割成尺寸 0.2 至 30 μm ，較佳 0.5 至 20 μm ，例如，藉由在壓力下使用氮之噴射研磨機。燒結體之氧量可藉由此時間將少量氧與加壓氮混合而加以控制。最終燒結體之氧量（其為在製備鑄塊期間所加入氧以及從微細粉末變化成燒結體所吸收之氧）較佳為 0.04 至 4 原子%，更佳為 0.04 至 3.5 原子%。

然後將粉末在磁場下於壓擠鑄造機器上壓緊及置於燒結爐中。在真空或惰性氣體氛圍中於溫度 900 至 1,250°C，較佳 1,000 至 1,100°C，下進行燒結。所得燒結磁鐵包含 60 至 99 體積%，較佳 80 至 98 體積%，之作為主相的四方晶系 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物，其餘為 0.5 至 20 體積%之富含 R 之相，0 至 10 體積%之富含 B 之相，0.1 至 10 體積%之 R 氧化物，及至少伴隨之雜質之碳化物、氮化物及氫氧化物中之一者或其混合物或複合物。

在稀土族元素（典型為 Tb 及 / 或及 Dy）及氟原子吸收及滲透至磁體以賦予表層保磁力高於中心之特徵磁性結構後，燒結塊用機器切割成所給定形狀之磁體。

關於典型的處理，包含 Tb 及 / 或 Dy 及氟原子之粉末被配置在磁體表面。充填粉末之磁體在真空或惰性氣體（

(10)

如 Ar 或 He) 於不高於燒結溫度 (稱爲 T_s) 下，較佳 200°C 至 $(T_s-5)^\circ\text{C}$ ，特別是 250°C 至 $(T_s-10)^\circ\text{C}$ ，進行加熱處理約 0.5 至 100 小時，較佳約 1 至 50 小時。藉由熱處理，Tb 及 / 或 Dy 及 氟原子從磁鐵表面滲透，燒結磁體內之稀土族氧化物與氟反應成氧氟化物。

磁鐵內 R (包含 Sc 及 Y 之稀土族元素) 之氧氟化物典型地爲 ROF，雖然其通常表示可達成本發明功效之包含 R、氧及氟之氧氟化物，其包含 RO_mF_n (其中 m 及 n 爲正的數目) 及 RO_mF_n 之經改質或經穩定形式，其中部分 R 被金屬元素取代。

此時吸收於磁體中之氟量隨所用粉末之組成及粒子大小、在加熱期間環繞磁體表面之粉末比例、加熱的時間及溫度，之不同而變化，但是所吸收之氟量較佳爲 0.01 至 4 原子%，更佳爲 0.05 至 3.5 原子%。基於增加表層保磁力的觀點，所吸收之氟量較佳爲 0.1 至 3.5 原子%，特別是 0.15 至 3.5 原子%。對於吸收，供至磁體表面之氟量較佳爲 0.03 至 30 mg/cm^2 表面，更佳爲 0.15 至 15 mg/cm^2 表面。

藉由熱處理，Tb 及 / 或 Dy 組份亦在鄰近晶粒邊界處濃縮以增強各向異性。吸收於磁體中之 Tb 及 Dy 組份總量較佳爲 0.005 至 2 原子%，更佳爲 0.01 至 2 原子%，更更佳爲 0.02 至 1.5 原子%。對於吸收，供至磁體表面之 Tb 及 Dy 組份總量較佳爲 0.07 至 70 mg/cm^2 表面，更佳爲 0.35 至 35 mg/cm^2 表面。

(11)

因此，所製得磁體表層之保磁力高於磁體內部。雖然對表層與內部間保磁力的差距並未特別要求，但是表層與內部間磁導的差距約 0.5 至 30% 的事實建議磁體表層保磁力比內部（距磁體表層至少 2 mm 深度處）高出 5 至 150%，較佳 10 至 150%，更佳 20 至 150%。

磁體中不同地方的保磁力之測量如下：將磁體切割成小部分並測量該等小部分之磁性。

本發明永久磁鐵材料具有表層保磁力高於內部之分級式機能，且可用作具有改良熱阻抗（特別在包括電動機及讀取致動器之應用）之永久磁鐵。

實例

述於下文本發明實例係用作說明而非用於限制。

實例 1 及比較例 1

藉由如下方式製造一薄板形式之合金：使用純度至少 99 重量%之 Nd、Cu、Al 及 Fe 金屬及鐵硼（ferroboron），各稱取給定量，在 Ar 氣圍中將之高頻地熔融，以及將熔融物澆鑄成銅之單一冷卻輓（薄片狀鑄造技術）。該合金由 13.5 原子% Nd、0.5 原子% Al、0.4 原子% Cu、6.0 原子% B 及剩餘為 Fe 所組成。

藉由氫化技術將合金研磨至尺寸為 30 網眼。使用氮氣在壓力下用噴射研磨機將粗粉末微細分割成具有以質量為底之中位數直徑 3.7 μm 。在空氣遮蔽下，微細粉末在

(12)

15 kOe 磁場於氮氛圍中配向，及在壓力約 1 ton/cm^2 下壓緊。在空氣遮蔽下，該緊密物然後置於使用 Ar 氛圍之燒結爐中，在 $1,050^\circ\text{C}$ 下燒結 2 小時，製得一磁塊。於磁塊之所有表面上用機器切割成直徑 20 mm 及厚度（配向方向）14 mm 之圓盤。此磁體之平均磁導值為 2。磁體隨後用鹼性溶液、去離子水、乙酸水溶液及去離子水清洗，及加以乾燥。

◎ 接著，具有平均粒徑 $5 \mu\text{m}$ 之氟化鎢粉末分散於乙醇中以 50 重量%混合。將磁體浸漬於分散液中 1 分鐘，同時用於 48 kHz 下音波處理該分散液，進行吸收及用熱空氣立即乾燥。氟化鎢供應量為 0.8 mg/cm^2 。之後，經充填之磁體在 Ar 氛圍於 900°C 下進行吸收處理 1 小時，然後在 520°C 進行老化處理 1 小時及加以驟冷，製得在本發明範圍內之磁體。此磁體稱為 M1。爲了比較目的，製得不經氟化鎢套裝處理但進行熱處理之一磁體，其稱為 P1。

○ 測量磁體 M1 及 P1 之磁性（殘磁 B_r ，保磁力 H_{cj} ），結果示於表 1。磁鐵之組成示於表 2。本發明磁鐵 M1 顯示之磁性實質上可比得上與不經氟化鎢套裝處理但進行熱處理之磁體 P1 的磁性。這些磁體在 50 至 200°C 範圍之不同溫度下處理 1 小時，之後測量總磁通量。比室溫總磁通量降低 5% 之總磁通量下之溫度爲最大使用溫度（service temperature）。結果亦示於表 1。雖然磁體 M1 及 P1 具有實質上相同保磁力，磁體 M1 之最大作用溫度比磁體 P1 高 20°C 。

(13)

磁體 M1 及 P1 順著配向方向切割 (14 mm 厚度方向) 成 0.5 mm 厚度，並切割成 4 x 4 mm。測量小磁鐵部分 4 mm x 4 mm x 0.5 mm (厚度) 之保磁力，所得保磁力以相對於原始磁體表面之距離示於圖 1。磁體 P1 保磁力維持一定，而磁體 M1 保磁力則在表層最高，並下降至內部最低，磁體 M1 內部最低之保磁力與 P1 係相同程度。基於這些小磁鐵部分顯示出磁體表層至內部之保磁力，可證實本發明磁體 M1 內具有一保磁力之分佈，其中保磁力在表層上最高。

用電子微探分析 (EPMA) 分析磁體 M1 及 P1 之表層，其 Dy 分佈影像示於圖 2a 及 2b。因為用於製造磁鐵之合金來源沒有 Dy，明反襯點係表示在 P1 影像中並沒有發現到 Dy。反觀，磁鐵 M1 進行吸收氟化鎢之處理，其亦僅在晶粒邊界處富含 Dy。進行 Dy 滲透處理之磁鐵 M1 中 Dy 及 F 的濃度以相對於距離表面之深度示於圖 3。從其中可看出 Dy 及 F 富含於晶粒邊界處，並向磁鐵內部降低。

圖 4 示 Nd、O 及 F 之分佈影像，以與圖 2 之相同方式拍攝。可以了解到一旦氟被吸收則與存在於磁鐵中之氧化釹反應形成氧氟化釹。

這些數據證實磁體具有富含 Dy 於晶粒邊界處、氧氟化物之分散、Dy 及 F 之分級式濃度的特徵，以及磁體內部保磁力之分佈顯示加入少量 Dy 可提供良好之熱阻抗。

實例 2 及比較例 2

(14)

藉由如下方式製造一薄板形式之合金：使用純度至少 99 重量 % 之 Nd、Dy、Cu、Al 及 Fe 金屬及鐵硼 (ferroboron)，各秤取給定量，在 Ar 氛圍中將之高頻地熔融，以及將熔融物澆鑄成銅之單一冷卻輓 (薄片狀鑄造技術)。該合金由 12.0 原子 % Nd、1.5 原子 % Dy、0.5 原子 % Al、0.4 原子 % Cu、6.0 原子 % B 及剩餘為 Fe 所組成。

藉由氫化技術將合金研磨至尺寸為 30 網眼。使用氮氣在壓力下用噴射研磨機將粗粉末微細分割成具有以質量為底之中位數直徑 $4.2 \mu\text{m}$ 。在空氣遮蔽下，微細粉末在 15 kOe 磁場於氮氛圍中配向，及在壓力約 1 ton/cm^2 下壓緊。在空氣遮蔽下，該緊密物然後置於使用 Ar 氛圍之燒結爐中，在 $1,060^\circ\text{C}$ 下燒結 2 小時，製得一磁塊。於磁塊之所有表面上用機器切割成直徑 10 mm 及厚度 (配向方向) 7 mm 之圓盤。此磁體之平均磁導值為 2。磁體隨後用鹼性溶液、去離子水、硝酸水溶液及去離子水清洗，及加以乾燥。

接著，具有平均粒徑 $10 \mu\text{m}$ 之氟化鈹粉末分散於去離子水中以 50 重量 % 混合。將磁體浸漬於分散液中 1 分鐘，同時用於 48 kHz 下音波處理該分散液，進行吸收及用熱空氣立即乾燥。氟化鈹供應量為 1.2 mg/cm^2 。之後，經充填之磁體在 Ar 氛圍於 800°C 下進行吸收處理 5 小時，然後在 510°C 進行老化處理 1 小時及加以驟冷，製得在本發明範圍內之磁體。此磁體稱為 M2。為了比較目的，製得不經氟化鈹套裝處理但進行熱處理之一磁體，其稱為 P2

(15)

測量磁體 M2 及 P2 之磁性 (B_r , H_{c_j}) 及實例 1 中所定義之最大作用溫度，結果示於表 1。磁鐵之組成示於表 2。相較於磁鐵 P2，本發明磁鐵 M2 顯示實質上相等之殘磁，高保磁力，及最大作用溫度上升 45°C 。用 EPMA 分析磁體 M2 及 P2 中 Tb 及 F 之分佈，磁體 M2 及 P2 中 Tb 及 F 之分佈與實例 1 中 Dy 及 F 之分佈相同。用與實例 1 之相同方式測量所從磁鐵切割出來之小部分之保磁力的分佈。

這些數據證實磁體具有富含 Tb 於晶粒邊界處、氧氟化物之分散、Tb 及 F 之分級式濃度的特徵，以及磁體內部保磁力之分佈顯示加入少量 Tb 可提供良好之熱阻抗。

實例 3-7 及比較例 3-7

藉由如下方式製造一薄板形式之合金：使用純度至少 99 重量%之 Nd、Pr、Dy、Al、Fe、Cu、Co、Ni、Mo、Zr 及 Ti 金屬及鐵硼 (ferroboron)，各秤取給定量，在 Ar 氛圍中將之高頻地熔融，以及將熔融物澆鑄成銅之單一冷卻輓 (薄片狀鑄造技術)。該合金由 11.5 原子% Nd、1.0 原子% Pr、1.0 原子% Dy、0.5 原子% Al、0.3 原子% Cu、1.0 原子% M' (=Cr、Ni、Mo、Zr 或 Ti)、5.8 原子% B 及剩餘為 Fe 所組成。

藉由氫化技術將合金研磨至尺寸為 30 網眼。使用氮氣在壓力下用噴射研磨機將粗粉末微細分割成具有以質量為底之中位數直徑 $5.1\ \mu\text{m}$ 。微細粉末在 15 kOe 磁場於氮

(16)

氛圍中配向，及在壓力約 1 ton/cm^2 下壓緊。該緊密物然後置於使用 Ar 氛圍之燒結爐中，在 $1,060^\circ\text{C}$ 下燒結 2 小時，製得一磁塊。於磁塊之所有表面上用機器切割成直徑 10 mm 及厚度（配向方向）7 mm 之圓盤。此磁體之平均磁導值為 2。磁體隨後用鹼性溶液、去離子水、硝酸水溶液及去離子水清洗，及加以乾燥。

隨後，磁體浸漬於 90:10 氟化鈹/氧化鈹粉末混合物之 50 重量%的乙醇分散液中 1 分鐘，同時用於 48 kHz 下音波處理該分散液。氟化鈹及氧化鈹粉末分別具有平均粒徑 $10 \mu\text{m}$ 及 $1 \mu\text{m}$ 。磁鐵進行吸收及在真空乾燥機中於室溫下乾燥 30 分鐘，同時用旋轉泵抽真空。氟化鈹供應量為 1.5 至 2.3 mg/cm^2 。之後，經充填之磁體在 Ar 氛圍於 900°C 下進行吸收處理 3 小時，然後在 500°C 進行老化處理 1 小時及加以驟冷，製得在本發明範圍內之磁體。這些磁體為 M3 至 M7，其中 M' 分別為 Cr、Ni、Mo、Zr 及 Ti。爲了比較目的，製得不經粉末套裝處理但進行熱處理之磁體，為 P3 至 P7。

測量磁體 M3 至 M7 及 P3 至 P7 之磁性 (B_r , H_{c_j}) 及實例 1 中所定義之最大作用溫度，結果示於表 1。磁鐵之組成示於表 2。相較於比較用磁鐵，本發明磁鐵 M3 至 M7 顯示實質上相等之磁性，及最大作用溫度上升 $20\text{-}30^\circ\text{C}$ 。用 EPMA 分析磁體 M3 至 M7 及 P3 至 P7 中 Tb 及 F 之分佈，其與實例 1 中 Dy 及 F 之分佈相同。用與實例 1 之相同方式測量所從磁鐵切割出來之小部分之保磁力的分佈。

(17)

這些數據證實磁體具有富含 Tb 於晶粒邊界處、氧氟化物之分散、Tb 及 F 之分級式濃度的特徵，以及磁體內部保磁力之分佈顯示加入少量 Tb 可提供良好之熱阻抗。

表 1

		Br (T)	Hcj (MA/m)	磁鐵表層 Hcj (MA/m)	最大作用溫度 (°C)
實例 1	M1	1.43	0.96	1.49	115
實例 2	M2	1.39	2.08	2.47	195
實例 3	M3	1.42	1.20	1.75	150
實例 4	M4	1.38	1.22	1.68	140
實例 5	M5	1.37	1.25	1.61	145
實例 6	M6	1.38	1.25	2.21	155
實例 7	M7	1.38	1.24	2.47	150
比較例 1	P1	1.43	0.96	0.95	95
比較例 2	P2	1.39	1.35	1.37	150
比較例 3	P3	1.42	1.20	1.15	120
比較例 4	P4	1.38	1.22	1.24	125
比較例 5	P5	1.37	1.24	1.20	125
比較例 6	P6	1.38	1.25	1.26	130
比較例 7	P7	1.38	1.23	1.22	125

表 2

		Pr	Nd	Tb	Dy	Fe	B	F	O	Al	Cu	M'
		[原子%]	[原子%]	[原子%]	[原子%]	[原子%]	[原子%]	[原子%]	[原子%]	[原子%]	[原子%]	[原子%]
實例 1	M1	0.000	13.228	0.000	0.061	79.183	5.969	0.179	0.485	0.497	0.398	0.000
實例 2	M2	0.000	11.739	0.082	0.000	80.598	5.959	0.240	0.489	0.497	0.397	0.000
實例 3	M3	0.969	11.195	0.163	1.013	77.695	5.703	0.478	1.014	0.492	0.295	0.983
實例 4	M4	0.971	11.222	0.123	1.015	77.844	5.717	0.359	0.974	0.493	0.296	0.986
實例 5	M5	0.976	11.276	0.062	1.019	78.161	5.745	0.181	0.798	0.495	0.297	0.990
實例 6	M6	0.964	11.145	0.288	1.010	77.461	5.678	0.842	0.849	0.489	0.294	0.979
實例 7	M7	0.960	11.099	0.338	1.006	77.187	5.654	0.990	1.011	0.487	0.292	0.975
比較例 1	P1	0.000	13.259	0.000	0.000	79.371	5.983	0.000	0.490	0.499	0.399	0.000
比較例 2	P2	0.000	11.786	0.000	0.000	80.844	5.983	0.000	0.490	0.499	0.399	0.000
比較例 3	P3	0.976	11.285	0.000	1.019	78.166	5.749	0.000	1.020	0.496	0.297	0.991
比較例 4	P4	0.977	11.290	0.000	1.020	78.196	5.751	0.000	0.981	0.496	0.297	0.992
比較例 5	P5	0.979	11.310	0.000	1.022	78.339	5.762	0.000	0.800	0.497	0.298	0.993
比較例 6	P6	0.978	11.304	0.000	1.021	78.298	5.759	0.000	0.852	0.496	0.298	0.993
比較例 7	P7	0.976	11.286	0.000	1.019	78.171	5.750	0.000	1.014	0.496	0.297	0.991

稀土族元素用如下方式測得分析值：將樣品（實例及比較例中所製得者）全部溶於王水，用感應耦合等離子體（ICP）進行測量，用惰性氣體熔化/紅外線吸收光譜測量氧之分析值，及用蒸汽蒸餾/金屬比色測量氟之分析值。

(19)

【圖式簡單說明】

圖 1 示實例 1 所製得磁體 M1 及經熱處理及機器切割成之磁體 P1 (磁體 P1 係用於比較) 不同處之保磁力相對於離磁鐵表面之深度的圖。

圖 2a 及 2b 分別示磁體 M1 及 P1 中 Dy 分佈影像的顯微照片。

圖 3 示磁體 M1 及 P1 中 Dy 及 F 之平均濃度相對於離磁鐵表面之深度的圖。

圖 4a、4b 及 4c 分別示磁體 M1 中 Nd、O 及 F 之組成分佈影像之顯微照片。

十、申請專利範圍

第 95102872 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 97 年 5 月 27 日修正

1~2頁

1. 一種為燒結磁體形式之機能分級式稀土族永久磁鐵，其具有合金組成物 $R^1_a R^2_b T_c A_d F_e O_f M_g$ ，其中 R^1 為選自包含 Sc 及 Y 但不包含 Tb 及 Dy 之稀土族元素中之至少一元素， R^2 為 Tb 及 Dy 中之一者或二者，T 為鐵及鈷中之一者或二者，A 為硼及碳中之一者或二者，F 為氟，O 為氧，及 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 中之至少一元素，a 至 g 表示對應元素在合金中之原子百分比且範圍如下： $10 \leq a+b \leq 15$ ， $3 \leq d \leq 15$ ， $0.01 \leq e \leq 4$ ， $0.04 \leq f \leq 4$ ， $0.01 \leq g \leq 11$ ，剩餘為 c，該磁體具有中心及表面，

其中晶粒邊界環繞燒結磁體內 $(R^1, R^2)_2 T_{14} A$ 四方晶系之主相晶粒，包含於晶粒邊界之 $R^2 / (R^1 + R^2)$ 濃度平均高於包含於主相晶粒之 $R^2 / (R^1 + R^2)$ 的濃度， R^2 之分佈使其濃度從磁體中心至表面平均地增加， (R^1, R^2) 氧氟化物存在於從磁體表面延伸至深度至少 $20 \mu m$ 之晶粒邊界區域中的晶粒邊界，磁體表層之保磁力高於磁體內部。

2. 如申請專利範圍第 1 項之稀土族永久磁鐵，其中，在晶粒邊界處 (R^1, R^2) 氧氟化物包含 Nd 及 / 或 Pr，以及

包含於晶粒邊界之氧氟化物中 Nd 及 / 或 Pr 對 (R^1+R^2) 的原子比高於包含於晶粒邊界處但 R^3 之氧氟化物及氧化物除外下 Nd 及 / 或 Pr 對 (R^1+R^2) 的原子比，其中 R^3 為選自包含 Sc 及 Y 之稀土族元素中至少一元素。

3. 如申請專利範圍第 1 項之稀土族永久磁鐵，其中 R^1 包括至少 10 原子 % 之 Nd 及 / 或 Pr。

4. 如申請專利範圍第 1 項之稀土族永久磁鐵，其中 T 包括至少 60 原子 % 鐵。

5. 如申請專利範圍第 1 項之稀土族永久磁鐵，其中 A 包括至少 80 原子 % 硼。

圖 1

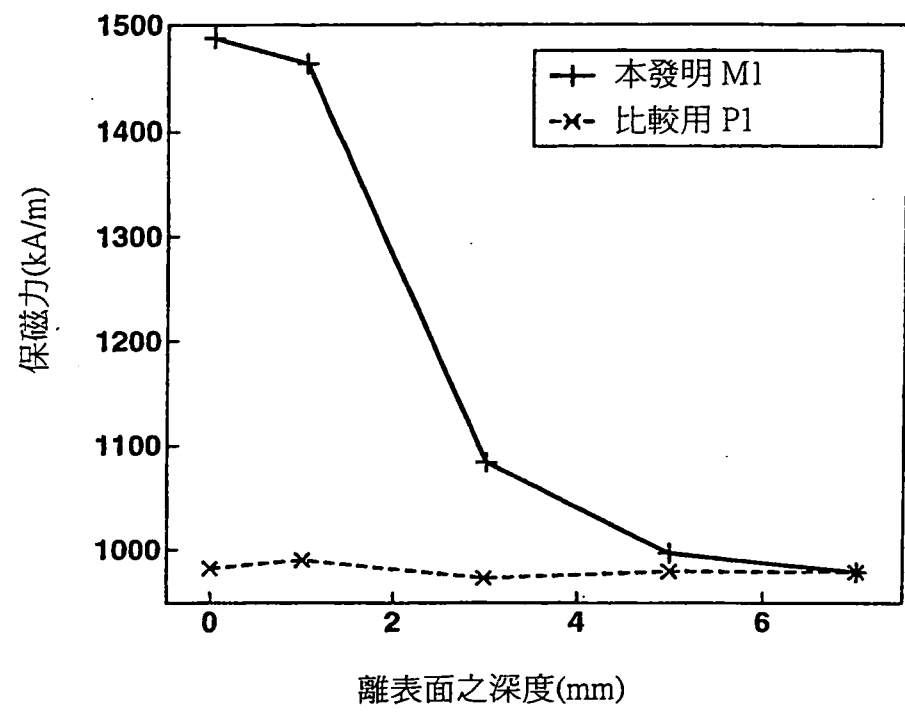


圖 2

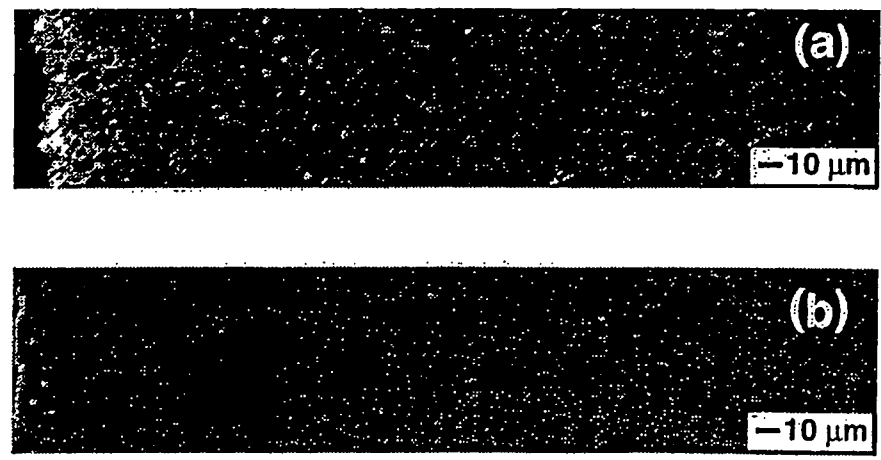


圖 3

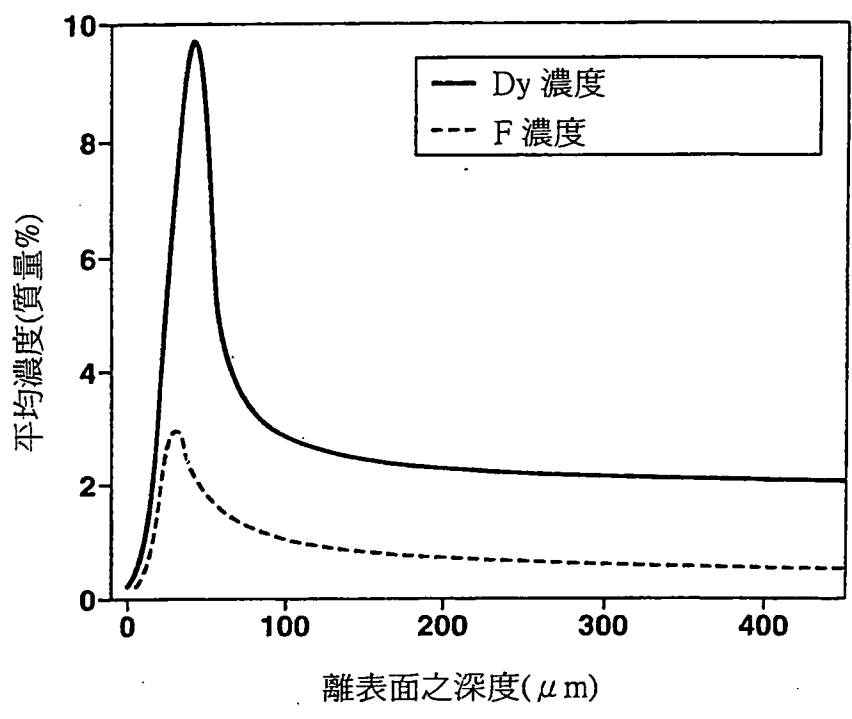


圖 4

