

(21)申請案號：100111450

(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

2010-082235

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

日本

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

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：6 共 33 頁

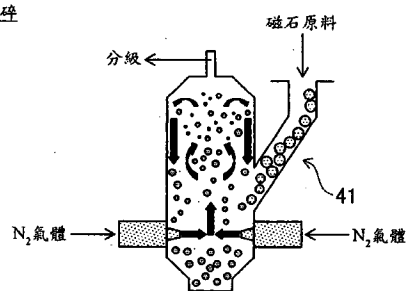
(54)名稱

永久磁石及永久磁石之製造方法

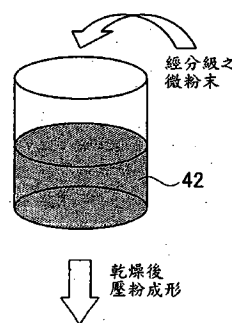
(57)摘要

本發明提供一種可防止主相之晶粒成長，並且可均勻地分散富相之永久磁石及永久磁石之製造方法。向已粉碎之鈹磁石之微粉末加入添加有由 $M-(OR)_x$ (式中，M 係 Cu 或 Al，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鈹磁石之粒子表面。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，進行煅燒，藉此製造永久磁石。

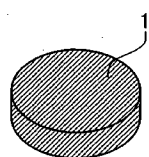
1.微粉碎



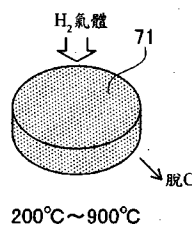
2.漿料製作



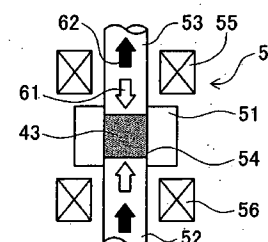
5.燒結



4.氫中預燒處理



3.壓粉成形+磁場定向



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

71：成形體

(21)申請案號：100111450

(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

2010-082235

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

日本

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

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：6 共 33 頁

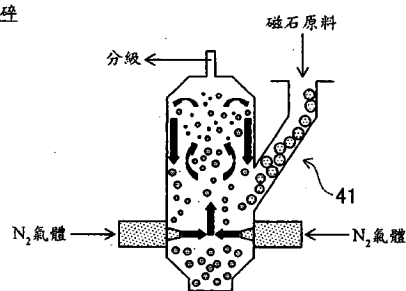
(54)名稱

永久磁石及永久磁石之製造方法

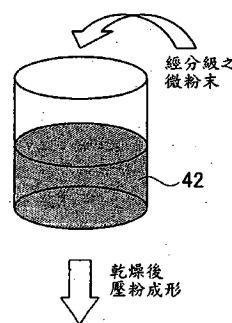
(57)摘要

本發明提供一種可防止主相之晶粒成長，並且可均勻地分散富相之永久磁石及永久磁石之製造方法。向已粉碎之鈹磁石之微粉末加入添加有由 $M-(OR)_x$ (式中，M 係 Cu 或 Al，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鈹磁石之粒子表面。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，進行煅燒，藉此製造永久磁石。

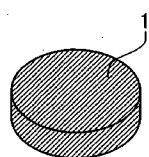
1.微粉碎



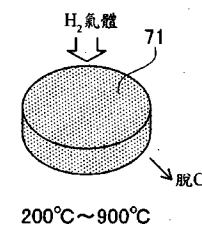
2.漿料製作



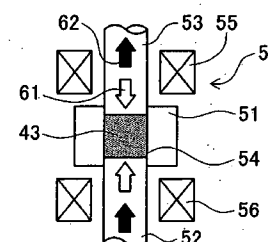
5.燒結



4.氫中預燒處理



3.壓粉成形+磁場定向



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

71：成形體

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。

又，自先前進行如下處理，即，對於製造永久磁石時之磁石原料之各元素之含量而言，使稀土類元素較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%)更多，藉此於晶界形成稀土類之富相(rich phase)(例如富Nd相)。

而且，於永久磁石中，富相承擔如下所述之作用。

(1)熔點較低(約600℃)，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中之富相之分散狀態不良，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中均勻地分散有富相將變得重要。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利第3728316號公報(第4頁~第6頁)

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

於此，作為均勻地分散富相之技術，進行將Cu或Al添加至永久磁石之處理。眾所周知若Cu或Al存在於晶界，則可均勻地分散富相。

然而，若對磁石原料以預先添加有Cu或Al之狀態進行磁石原料之粉碎及燒結，則需要於燒結時使Cu或Al自主相移動到晶界。於該情形時，需要設定為較通常之燒結溫度更高之燒結溫度或者延長設定燒結時間，其結果，於燒結時主相晶粒成長。而且，若主相晶粒成長，則成為保磁力下降之原因。

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

Cu或Al之有機金屬化合物添加至磁石粉末，藉此可使有機金屬化合物中所含之Cu或Al在燒結之前預先偏在配置於磁石之晶界，可防止主相之晶粒成長，並且可均勻地分散富相。

[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 $M-(OR)_x$ (式中，M係Cu或Al，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；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；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Cu或Al，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；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；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。

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，將含有 Cu 或 Al 之有機金屬化合物添加至磁石粉末，藉此可使有機金屬化合物中所含之 Cu 或 Al 在燒結之前預先偏在配置於磁石之晶界。因此，與以將 Cu 或 Al 預先包含於磁石原料之狀態進行粉碎及燒結之情形相比，於永久磁石之製造步驟中不需要進行燒結溫度之高溫化或燒結時間之長時間化等。其結果，可防止主相之晶粒成長，並且可均勻地分散富相。

又，根據本發明之永久磁石，由於 Cu 或 Al 偏在於磁石之晶界，因此可均勻地分散富相，提高保磁力。

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，因此可容易進行有機金屬化合物之熱分解。其結果，例如在燒結之前於氫氣環境下進行磁石粉末或成形體之預燒之情形時，可更確實地減少磁石粉末或成形體中之碳量。藉此，抑制於燒結後之磁石之主相內析出 αFe ，可緻密地燒結磁石整體，且可防止保磁力下降。

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，因此可於低溫下進行有機金屬化合物之熱分解。其結果，例如在燒結之前於氫氣環境下進行磁石粉末或成形體之預燒之情形時，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。即，藉由預燒處理，可更確實地減少磁石粉末或成形體中之碳量。

又，根據本發明之永久磁石之製造方法，將含有Cu或Al之有機金屬化合物添加至磁石粉末，藉此可使有機金屬化合物中所含之Cu或Al在燒結之前預先偏在配置於磁石之晶界。因此，與以將Cu或Al預先包含於磁石原料之狀態進行粉碎及燒結之情形相比，於製造步驟中不需要進行燒結溫度之高溫化或燒結時間之長時間化等。其結果，可防止主相之晶粒成長，並且可均勻地分散富相。

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，因此可容易進行有機金屬化合物之熱分解。其結果，例如在燒結之前於氫氣環境下進行磁石粉末或成形體之預燒之情形時，可更確實地減少磁石粉末或成形體中之碳量。藉此，抑制於燒結後之磁石之主相內析出 αFe ，可緻密地燒結磁石整體，且可防止保磁力下降。

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，因此可於低溫下進行有機金屬化合

物之熱分解。其結果，例如在燒結之前於氫氣環境下進行磁石粉末或成形體之預燒之情形時，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。即，藉由預燒處理，可更確實地減少磁石粉末或成形體中之碳量。

【實施方式】

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

[永久磁石之構成]

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

作為本發明之永久磁石1，例如使用Nd-Fe-B系磁石。又，如圖2所示，永久磁石1係作為有助於磁化作用之磁性相之主相11與非磁性且稀土類元素濃縮而成之低熔點之富R相12(R包含作為稀土類元素之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R相12包含較相同之作為化學計量組成之 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (Fe之一部分亦可被Co取代)相比R之組成比率更多之金屬間化合物相(例如， $\text{R}_{2.0\sim 3.0}\text{Fe}_{14}\text{B}$ 金屬間化合物

相)。又，於富R相12中，如下所述為提高磁特性，含有Cu或Al。

而且，於永久磁石1中，富R相12承擔如下所述之作用。

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

因此，若燒結後之永久磁石1中之富R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R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 α 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 α 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R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·R:25~37 wt%，B:1~2 wt%，Fe(電解鐵): 60~75 wt%。將永久磁石1中之稀土類元素之含量設為上述範圍，藉此可使富R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結合，亦不會使稀土類元素相對化學計量組成不夠，可抑制燒結後之永久磁石1中生成 αFe 。

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

又，於本發明中，由於相對於富R相12含有Cu或Al，因此可於燒結後之永久磁石1中均勻地分散有富R相12。

於此，於本發明中，對富R相12之Cu或Al之添加係如下所述藉由於將已粉碎之磁石粉末成形之前添加含有Cu或Al之有機金屬化合物而進行。具體而言，藉由添加含有Cu或Al之有機金屬化合物，從而藉由濕式分散而使該有機金屬化合物中之Cu或Al均勻附著於Nd磁石粒子之粒子表面。以該狀態燒結磁石粉末，藉此可使均勻附著於Nd磁石粒子之粒子表面的該有機金屬化合物中之Cu或Al偏在於主相11之晶界、即富R相12。

又，於本發明中，尤其是如下所述將由 $\text{M}-(\text{OR})_x$ (式中，M係Cu或Al，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Cu或Al之有機金屬化合物(例如，乙醇鋁等)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Cu或Al之有機金屬化合物分散至有機溶劑中，從而可使含有Cu或Al之有機金屬化合物有效附著於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Cu或Al，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Cu或Al。

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Cu或Al，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Cu或Al，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。

又，較理想的是將主相11之晶體粒徑D設為0.1 μm ~5.0 μm 。又，將富R相12之厚度d設為1 nm~500 nm、較佳為2

nm~200 nm。其結果，晶體粒整體(即，作為燒結磁石整體)成為核心之 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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，主相11與富R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，若使用Dy或Tb作為R，則可使Dy或Tb偏在於磁石粒子之晶界。其結果，可藉由Dy或Tb而提高保磁力。

[永久磁石之製造方法1]

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

首先，製造包含特定分率之Nd-Fe-B(例如Nd:32.7 wt%，Fe(電解鐵): 65.96 wt%，B:1.34 wt%)之鑄錠。再者，將鑄錠中所含之Nd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%之量。又，為提高保磁力，亦可少量含有Dy或Tb。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。

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Cu或Al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 $\text{M}-(\text{OR})_x$ (式中，M係Cu或Al，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，乙醇鋁等)。又，對於需溶解之含有Cu或Al之有機金屬化合物之量，並無特別限制，但較佳將Cu或Al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3所示，成形裝置50包括圓筒狀之鑄模51、相對於鑄模51沿上下方向滑動之下衝頭52、以及相對於相同之鑄模51沿上下方向滑動之上衝頭53，由該等包圍之空間構成模腔54。

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

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

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

其次，於氫氣環境下以200℃~900℃、更佳為以400℃~

900°C(例如 600°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 L/min。於該氫中預燒處理中，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，氫中預燒處理係於使預燒體中之碳量為 0.2 wt% 以下、更佳為 0.1 wt% 以下之條件下進行。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°C~1080°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°C~1000°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°C/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°C~1000°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°C~900°C、更佳為以400°C~900°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為0.2 wt%以下、更佳為0.1 wt%以下之條件下進行。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 NdH_3 而容易與氧結合之問題。

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

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

其後，藉由成形裝置50而將進行脫氫處理之粉末狀之預燒體82壓粉成形為特定形狀。由於成形裝置50之詳細情況

與使用圖3既已說明之第1製造方法中之製造步驟相同，因此省略說明。

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

再者，於上述第2製造方法中，由於對粉末狀之磁石粒子進行氫中預燒處理，因此與對成形後之磁石粒子進行氫中預燒處理之上述第1製造方法相比，具有對於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，可使製造步驟簡化。其中，於上述第2製造方法中，亦於氫預燒後不與外部氣體相接觸地進行煅燒之情形時，不需要脫氫步驟。

[實施例]

以下，對本發明之實施例，一面與比較例進行比較，一面進行說明。

(實施例)

實施例之釹磁石粉末之合金組成係較基於化學計量組成之分率(Nd:26.7 wt%，Fe(電解鐵): 72.3 wt%，B:1.0 wt%)

相比更提高Nd之比率，例如以wt%計設為Nd/Fe/B=32.7/65.96/1.34。又，於已粉碎之釹磁石粉末中，添加乙醇鋁5 wt%作為含有Cu或Al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。

(比較例)

將需添加之有機金屬化合物設為乙醯丙酮銅。其他條件係與實施例相同。

(實施例與比較例之殘碳量之比較討論)

圖6係分別表示實施例與比較例之永久磁石之永久磁石中之殘存碳量[wt%]之圖。

如圖6所示，可知實施例係與比較例相比可大幅度減少殘存於磁石粒子中之碳量。尤其是，於實施例中，可將殘存於磁石粒子中之碳量設為0.2 wt%以下、更具體而言設為0.1 wt%以下。

又，若將實施例與比較例進行比較，則可知於添加由M-(OR)_x(式中，M係Cu或Al，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Cu或Al，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，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。

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 $M-(OR)_x$ (式中， M 係Cu或Al， 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，可使有機金屬化合物中所含之Cu或Al在燒結之前預先偏在配置於磁石之晶界。因此，與以將Cu或Al預先包含於磁石原料之狀態進行粉碎及燒結之情形相比，於永久磁石之製造步驟中不需要進行燒結溫度之高溫化或燒結時間之長時間化等。其結果，可防止主相之晶粒成長，並且可均勻地分散富相。其結果，可提高永久磁石1之保磁力。

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 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成為0.2 wt%以下、更佳成為0.1 wt%以下，因此於磁石之主相與晶界相之間不會產生空隙，又，可設為緻密地燒結磁石整體之狀態，且可防止殘留磁通密度下降。又，於燒結後之磁石之主相內不會析出 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，關於氫中預燒處理或脫氫步驟，亦可省略。

又，於上述實施例中，作為添加至磁石粉末之有機金屬化合物，使用乙醇鋁，但若係由 $\text{M}-(\text{OR})_x$ (式中，M係Cu或Al，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；及

圖6係表示實施例與比較例之永久磁石之永久磁石中之殘存碳量之圖。

【主要元件符號說明】

1	永久磁石
11	主相
12	富R相
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

D	粒 徑
d	厚 度



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： | 00111450

※申請日： 100.3.31

※IPC 分類： H01F 1/057

H01F 41/02

H01F 1/08

一、發明名稱：(中文/英文)

永久磁石及永久磁石之製造方法

二、中文發明摘要：

本發明提供一種可防止主相之晶粒成長，並且可均勻地分散富相之永久磁石及永久磁石之製造方法。向已粉碎之釹磁石之微粉末加入添加有由 $M-(OR)_x$ (式中，M係Cu或Al，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，進行煅燒，藉此製造永久磁石。

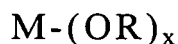
三、英文發明摘要：

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Cu或Al，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；

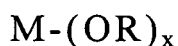
藉由將粒子表面上附著有上述有機金屬化合物之上述磁石粉末成形而形成成形體；以及

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或2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. 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Cu或Al，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；

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；以及

對上述成形體進行燒結。

6. 如請求項5之永久磁石之製造方法，其中上述結構式中之R係烷基。
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係碳數為2~6之烷基中之任一者。

八、圖式：

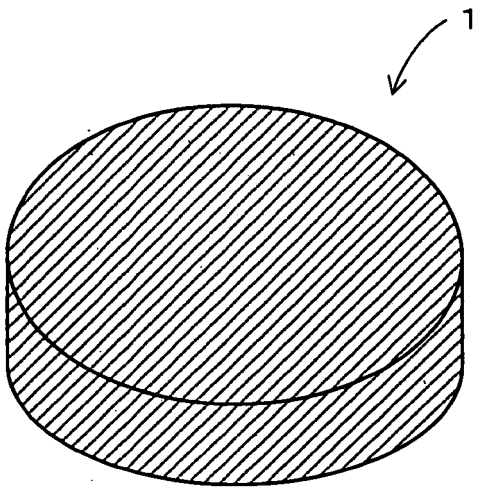


圖1

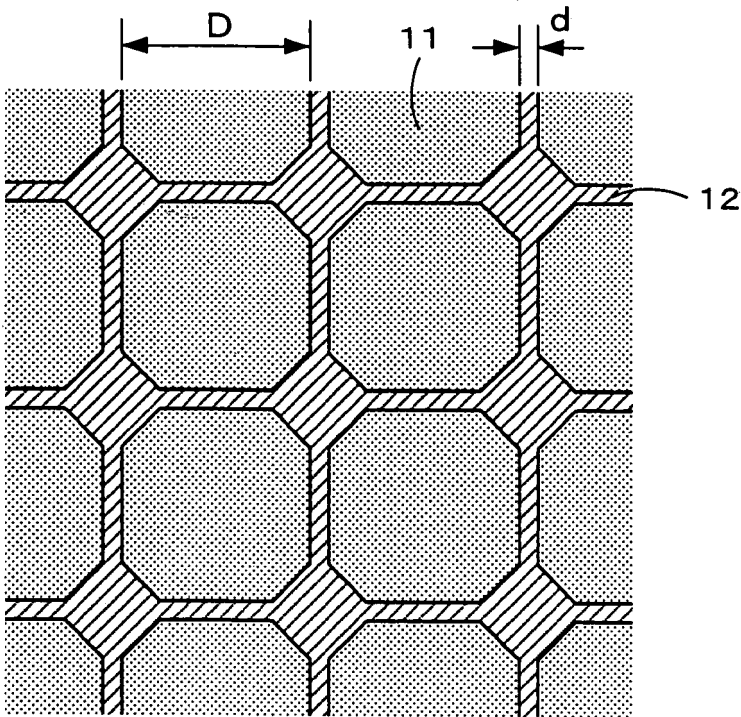
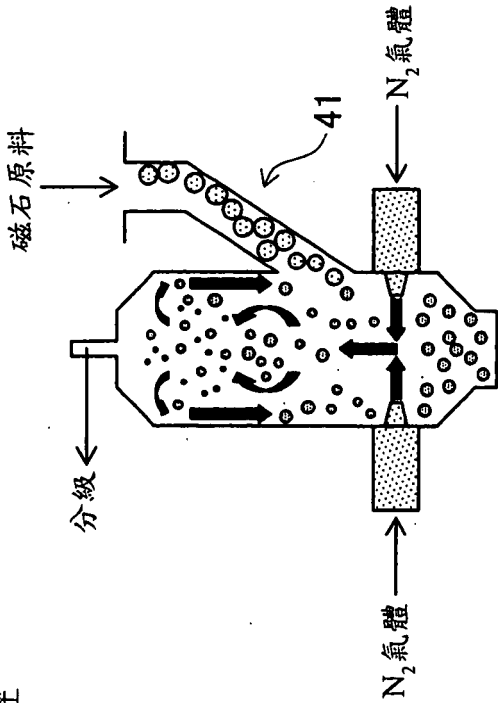
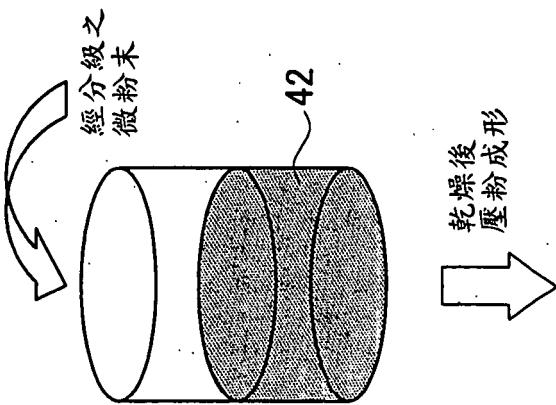


圖2

1.微粉碎

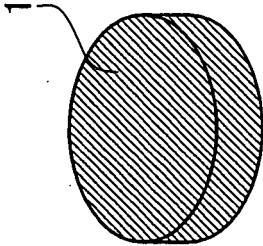


2.漿料製作

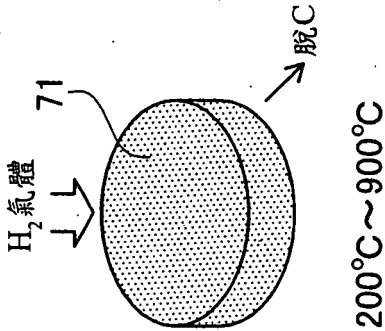


乾燥後
壓粉成形

5.燒結



4.氫中預燒處理



200°C~900°C

3.壓粉成形・磁場定向

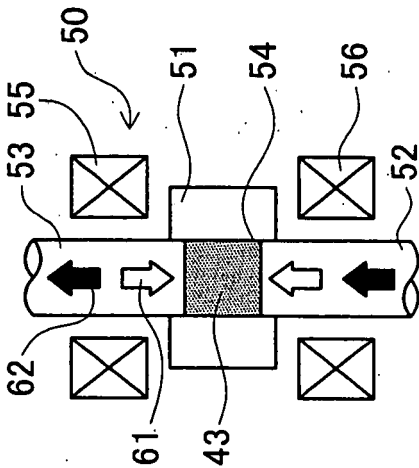


圖3

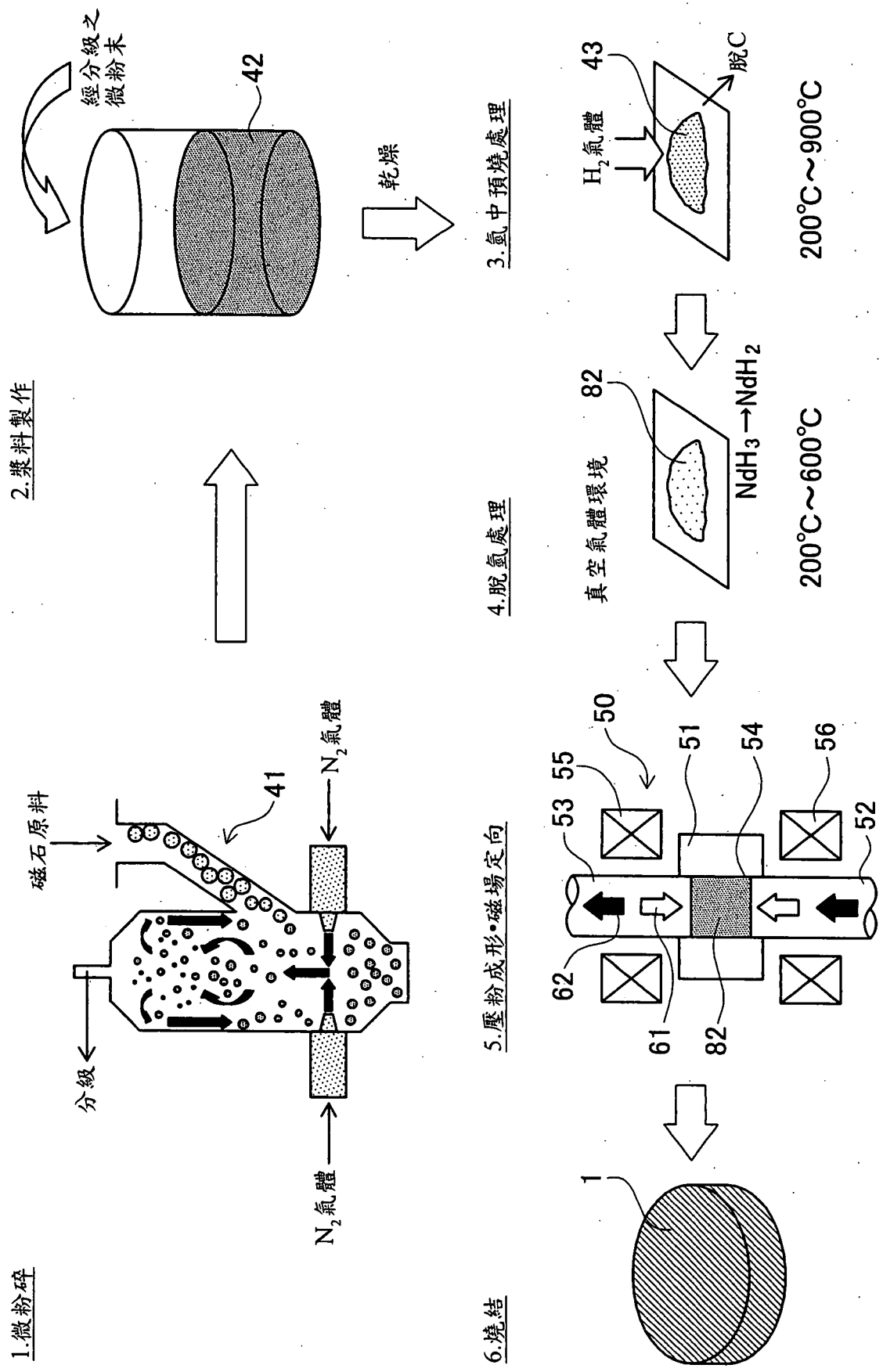


圖 4

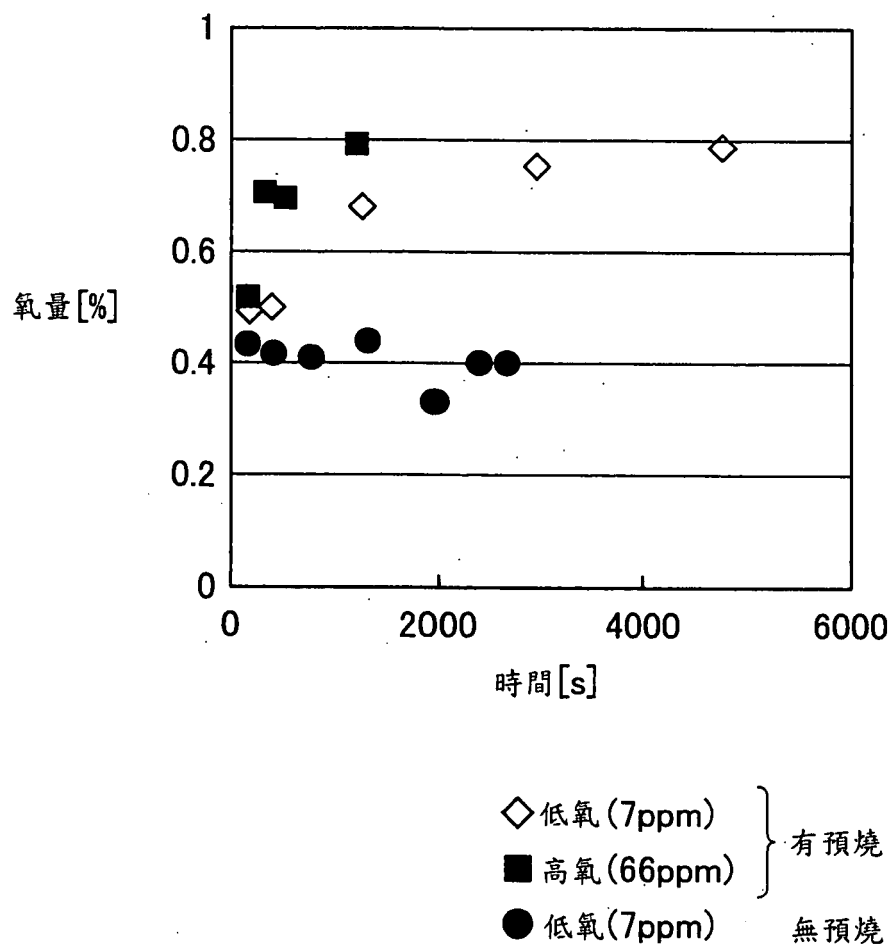


圖5

	M	OR	預燒	碳量 (wt%)
實施例	Al	乙醇鹽	有	0. 10
比較例	Cu	乙醯丙酮	有	0. 24

添加物 $M-(OR)_x$

圖 6

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
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

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)