

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)

※申請案號：95102883

※申請日期：95年01月25日

※IPC分類：H01F1/053

一、發明名稱：

(中) 稀土族永久磁體

(英) 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 ; 2005-084087 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：稀土族永久磁體

一種稀土族永久磁體係呈具有組成 $R^1_a R^2_b T_c A_d F_e O_f M_g$ 的燒結磁體本體的形態，其中 F 及 R^2 的分佈使得它們的濃度平均而言從該磁體本體的中心朝向表面而提高，環繞該燒結磁體本體內 $(R^1, R^2)_2 T_{14} A$ 正方晶系的主要相晶粒的晶粒邊界所含的 $R^2 / (R^1 + R^2)$ 濃度平均而言高於主要相晶粒所含的 $R^2 / (R^1 + R^2)$ 濃度，且該 (R^1, R^2) 的氟氧化物係存在於從該磁體本體表面延伸到至少 20 微米深度的晶粒邊界區域中的晶粒邊界。本發明提供 R-Fe-B 燒結磁體，其儘管有使用小量的 Tb 及 Dy，但仍顯示高磁體性能。

六、英文發明摘要

發明之名稱：Rare earth permanent magnet

A 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 F and R^2 are distributed such that their concentration increases on the average from the center toward the surface of the magnet body, 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, and 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 μm . The invention provides R-Fe-B sintered magnets which exhibit high magnet performance despite minimal amounts of Tb and Dy used.

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (2) 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】

本發明係有關具有少量昂貴元素 Tb 及 Dy 的高性能 Nd-Fe-B 永久磁體。

【先前技術】

由於優異的磁性，所以 Nd-Fe-B 永久磁體可找到非常大範圍的應用。為了符合近期有關環境問題的關心議題，磁體的運用範圍已擴及到涵蓋家用電化製品、工業裝置、電動汽車及風力發電機。這需要 Nd-Fe-B 磁體性能的進一步改良。

磁體性能的典型指標為殘留磁性（殘留磁流通量密度）及抗磁力（coercive force）。該 Nd-Fe-B 燒結磁體的殘留磁性可藉由提高 $Nd_2Fe_{14}B$ 化合物的體積分率並改良晶粒的取向而提高。至今，頃已提出許多改良的方法。有關抗磁力的提高，頃已提出許多方法，其包括晶粒的精煉，含提高 Nd 含量的合金組成物之使用，以及有效元素的添加。現在最常見的方法為使用合金組成物，其中藉由 Dy 或 Tb 部分地替代 Nd。藉由 Dy 或 Tb 取代 $Nd_2Fe_{14}B$ 化合物中的部分 Nd，該化合物將同時提高各向異性磁場及抗磁力。另一方面，利用 Dy 或 Tb 取代將產生具有降低飽和磁性偏極化的化合物。因此，只要試圖藉此方法提高抗磁力，殘留磁性的降低是必然的結果。此外，因為 Tb 及 Dy 係昂貴的金屬，所以吾人所欲為使所用的 Tb 及 Dy 量最小

102年6月6日修(更)正替換頁

化。

在 Nd-Fe-B 磁體中，外部磁場的等級，其在晶粒邊界處產生反轉磁疇（magnetic domains）的核心，提供抗磁力。該反轉磁疇的成核大受晶粒邊界的結構所影響，且毗鄰該邊界或界面的結晶結構失序將導致磁結構失序並促成反轉磁疇形成。儘管一般都相信從晶粒邊界延伸至約 5 微米深度的磁結構將造成抗磁力的增進，但難以製造供抗磁力增進的有效結構形式。

日本專利編號 3,471,876 揭示具改良耐腐蝕性的稀土族磁體，其包含至少一種稀土元素 R，其係藉著在氟化物氣體環境或含氟化物氣體的環境中引發氟化處理而獲得，以形成 R 在該磁體表面層的組成相中的 RF_3 化合物或 RO_xF_y 化合物（其中 x 及 y 具有滿足 $0 < x < 1.5$ 及 $2x + y = 3$ 的值）或其混合物，並在 200 至 1,200°C 的溫度下進一步引發熱處理。

JP-A 2003-282312 揭示具改良磁化性的 R-Fe-(B,C) 燒結磁體（其中 R 係稀土族元素，至少有 50% 的 R 為 Nd 及/或 Pr），其係藉著混合用於 R-Fe-(B,C) 燒結磁體的合金粉末與稀土族氟化物粉末使得該粉末混合物含有 3 至 20 重量%的稀土族氟化物（該稀土族較佳為 Dy 及/或 Tb），使該粉末混合物在磁場中定取向，壓緊並且燒結，藉以主要相主要地由 $Nd_2Fe_{14}B$ 晶粒構成，並且在該主要相的晶粒邊界或晶粒邊界三相點形成微晶粒邊界相而獲得，該晶粒邊界相含該稀土族氟化物，該稀土族氟化物佔整個

(3)

燒結磁體的 3 至 20 重量%的量。明確地說，提供 R-Fe- (B,C) 燒結磁體 (其中 R 係稀土族元素，至少有 50%的 R 為 Nd 及 /或 Pr)，其中該磁體包含主要地由 $Nd_2Fe_{14}B$ 晶粒構成的主要相及含該稀土族氟化物的晶粒邊界相，該主要相含有 Dy 及 /或 Tb，且該主要相包括 Dy 及 /或 Tb 的濃度低於整個主要相中的 Dy 及 /或 Tb 平均濃度之區域。

然而，這些提議仍不足以製造就殘留磁性及抗磁力來看具有高性能同時降低 Tb 及 Dy 用量的燒結磁體。

JP-A 2005-11973 揭示稀土族-鐵-硼為底的磁體，其係藉著將磁體固定於真空槽中，沈積元素 M 或含元素 M 的合金 (M 代表選自 Pr、Dy、Tb 及 Ho 之一或多種稀土族元素)，其已經藉由物理手段蒸發或原子化到該真空槽中的磁體表面上，並引發粉末包埋法 (pack cementation) 使得 M 擴散並從表面滲入該磁體內部至至少相當於暴露在該磁體最外層表面的晶粒半徑的深度，而形成具有富含元素 M 的晶粒邊界層。該晶粒邊界層的元素 M 濃度在較接近該磁體表面的位置處較高。結果，該磁體具有藉由從該磁體表面的元素 M 之擴散而富含元素 M 的晶粒邊界層。元素 M 的抗磁力 H_{cj} 及整個磁體中的元素 M 含量具有下列關係：

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

其中 H_{cj} 為抗磁力，單位 MA/m，且 M 為整個磁體中的元

(4)

素 M 含量 (重量%)，且 $0.05 \leq M \leq 10$ 。然而，本方法非常不具生產力且不實際。

【發明內容】

本發明的目的在於提供一種 R-Fe-B 永久磁體 (其中 R 係選自包括 Sc 及 Y 的稀土族元素之至少二者)，其儘管有使用小量的 Tb 及 Dy，但仍顯示高磁體性能。

關於 R-Fe-B 永久磁體 (其中 R 係選自包括 Sc 及 Y 的稀土族元素之一或多種元素)，典型地 Nd-Fe-B 燒結磁體，發明人發現若在不高於燒結溫度下加熱磁體本體，利用 Dy 及 / 或 Tb 的氟化物為底的粉末包封該磁鐵本體表面，已經在該粉末中的 Dy 及 / 或 Tb 及氟化物會被該磁鐵本體有效地吸收，而且只有鄰近晶粒之間的界面富含 Dy 及 / 或 Tb 以便只在界面鄰近增進各向異性磁場，藉以增進抗磁力同時遏止殘留磁性的縮小。此方法在降低所用的 Dy 及 Tb 的量方面也很成功。

因此，本發明提供一種稀土族永久磁體，其係呈具有合金組成 $R^1_a R^2_b T_c A_d F_e O_f M_g$ 的燒結磁體本體的形態，其中 R^1 為選自包括 Sc 及 Y 且不含 Tb 及 Dy 的稀土族元素之至少一種元素， R^2 為 Tb 及 Dy 其中之一或二者，T 為鐵及鈷其中之一或二者，A 為硼及碳其中之一或二者，F 為氟，O 為氧，且 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 之至少一種元素，表示該合金中的對

(5)

應元素之原子百分比之 a 至 g 具有下列範圍的值： $10 \leq a+b \leq 15$ 、 $3 \leq d \leq 15$ 、 $0.01 \leq e \leq 4$ 、 $0.04 \leq f \leq 4$ 、 $0.01 \leq g \leq 11$ ，餘量為 c ，該磁體本體具有一中心及一表面。組成元素 F 及 R^2 的分佈使得它們的濃度平均而言從該磁體本體的中心朝向表面而提高。晶粒邊界環繞該燒結磁體本體內 (R^1, R^2) $2T_{14}A$ 正方晶系的主要相晶粒。該晶粒邊界所含的 $R^2 / (R^1 + R^2)$ 濃度平均而言高於主要相晶粒所含的 $R^2 / (R^1 + R^2)$ 濃度。該 (R^1, R^2) 的氟氧化物係存在於從該磁體本體表面延伸到至少 20 微米深度的晶粒邊界區域中的晶粒邊界。

在較佳的具體例中，在晶粒邊界處之 (R^1, R^2) 的氟氧化物含有 Nd 及 / 或 Pr ，且該晶粒邊界處的氟氧化物所含之 Nd 及 / 或 Pr 對 $(R^1 + R^2)$ 的原子比係高於排除 R^3 的氟氧化物及氧化物的晶粒邊界處所含之 Nd 及 / 或 Pr 對 $(R^1 + R^2)$ 的原子比，其中 R^3 為選自包括 Sc 及 Y 的稀土族元素之至少一元素。

在較佳的具體例中， R^1 包含至少 10 原子%的 Nd 及 / 或 Pr ； T 包含至少 60 原子%的鐵；且 A 包含至少 80 原子%的硼。

本發明可成功地提供 $R-Fe-B$ 燒結磁體，其儘管有使用小量的 Tb 及 Dy ，但仍顯示高磁體性能。

【實施方式】

本發明的稀土族永久磁體係呈具有式 (1) 所示的合

(6)

金組成的燒結磁體本體的形態。



其中 R^1 為選自包括 Sc 及 Y 且不含 Tb 及 Dy 的稀土族元素之至少一種元素， R^2 為 Tb 及 Dy 其中之一或二者，T 為鐵 (Fe) 及鈷 (Co) 其中之一或二者，A 為硼及碳其中之一或二者，F 為氟，O 為氧，且 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 之至少一種元素。表示該合金中的對應元素之原子百分比之 a 至 g 具有下列範圍的值： $10 \leq a+b \leq 15$ 、 $3 \leq d \leq 15$ 、 $0.01 \leq e \leq 4$ 、 $0.04 \leq f \leq 4$ 、 $0.01 \leq g \leq 11$ ，餘量為 c。

明確地說， R^1 係選自 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Ho、Er、Yb 及 Lu。理想地， R^1 含充當主要成分的 Nd 及 / 或 Pr，該 Nd 及 / 或 Pr 的含量較佳地為至少 10 原子%，更佳地至少 50 原子%的 R^1 。 R^2 為 Tb 及 Dy 其中之一或二者。

R^1 與 R^2 的總量 ($a+b$) 為 10 至 15 原子%，如上所述，且較佳地 12 至 15 原子%。 R^2 的量 (b) 較佳地為 0.01 至 8 原子%，更佳地 0.05 至 6 原子%，且又更佳地 0.1 至 5 原子%。

T 的量 (c)，其係 Fe 及 / 或 Co，較佳地為至少 60 原子%，且更佳地至少 70 原子%。儘管鈷可省略 (亦即 0 原

(7)

子%)，但鈷可包括至少 1 原子%，較佳地至少 3 原子%，更佳地至少 5 原子%以改良殘留磁性的溫度安定性或其他目的。

較佳地 A，其係硼及/或碳，含有至少 80 原子%，更佳地至少 85 原子%的硼。A 的量 (d) 為 3 至 15 原子%，如上所述，較佳地 4 至 12 原子%，且更佳地 5 至 8 原子%。

氟的量 (e) 為 0.01 至 4 原子%，如上所述，較佳地 0.02 至 3.5 原子%，且更佳地 0.05 至 3.5 原子%。在太低的氟含量下，無法見到抗磁力的增進。太高的氟含量將改變該晶粒邊界相，導致降低的抗磁力。

氧的量 (f) 為 0.04 至 4 原子%，如上所述，更佳地 0.04 至 3.5 原子%，且更佳地 0.04 至 3 原子%。

其他金屬 M 的量 (g) 為 0.01 至 11 原子%，如上所述，更佳地 0.01 至 8 原子%，且更佳地 0.02 至 5 原子%。

該其他金屬 M 可存在至少 0.05 原子%的量，且尤其是至少 0.1 原子%。

要注意的是該燒結磁體本體具有一中心及一表面。在本發明中，該燒結磁體本體中的構成元素 F 及 R^2 分佈使得它們的濃度平均而言從該磁體本體的中心朝向表面而提高。明確地說，F 及 R^2 的濃度在該磁體表面最高，且朝向該磁體本體的中心逐漸地降低。在該磁體本體中心可沒有氟，因為本發明僅需要 R^1 及 R^2 的氟氧化物，典型地 ($R^1_{1-x}R^2_x$) OF (其中 x 係 0 至 1 的數字) 係存在於從該磁

(8)

體本體表面延伸到至少 20 微米深度的晶粒邊界區域中的晶粒邊界。儘管晶粒邊界環繞該燒結磁體本體內 $(R^1, R^2)_2T_{14}A$ 正方晶系的主要相晶粒，但該晶粒邊界所含的 $R^2 / (R^1 + R^2)$ 濃度平均而言高於主要相晶粒所含的 $R^2 / (R^1 + R^2)$ 濃度。

在較佳的具體例中，在晶粒邊界處之 (R^1, R^2) 的氟氧化物含有 Nd 及 / 或 Pr，且該晶粒邊界處的氟氧化物所含之 Nd 及 / 或 Pr 對 $(R^1 + R^2)$ 的原子比係高於排除 R^3 的氟氧化物及氧化物的晶粒邊界處所含之 Nd 及 / 或 Pr 對 $(R^1 + R^2)$ 的原子比，其中 R^3 為選自包括 Sc 及 Y 的稀土族元素之至少一元素。

本發明的稀土族永久磁體可藉著將含 Tb 及 / 或 Dy 的氟化物之粉末填至 R-Fe-B 燒結磁體本體表面，並熱處理該封裝的磁體本體而製造。該 R-Fe-B 燒結磁體本體可依序地藉由包括壓碎母合金，研磨，壓縮並燒結的傳統方法製成。

在此所用的母合金含有 R、T、A 及 M。R 係選自包括 Sc 及 Y 的稀土族元素之至少一種元素。R 經常地選自 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Ho、Er、Yb 及 Lu。理想地，R 含充當主要成分的 Nd、Pr 及 Dy。這些包括 Sc 及 Y 的稀土族元素較佳地存在 10 至 15 原子%的量，更佳地整個合金的 12 至 15 原子%。更理想地，R 含 10 原子%的 Nd 及 Pr 其中之一或二者，尤其是整個 R 的至少 50 原子%。T 係 Fe 及 Co 其中之一或二者，且 Fe 較佳地含有

(9)

至少 50 原子%的量，更佳地整個合金的至少 65 原子%。A 係硼及/或碳其中之一或二者，且硼較佳地含有 2 至 15 原子%的量，且更佳地整個合金的 3 至 8 原子%。M 係選自 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 之至少一種元素。M 可含有 0.01 至 11 原子%的量，且較佳地整個合金的 0.1 至 5 原子%。餘量係由例如 N 及 O 等的附帶雜質構成。

該母合金係藉由在真空或鈍性氣體環境中，典型地氬氣環境中，將金屬或合金原料熔融而製得，並將熔融物鑄成平坦式鑄型或鉸接式 (book) 鑄型或薄片狀鑄型。可能的替代例係所謂的二合金方法，其涉及在燒結溫度下分開地製備接近構成該相關合金的主要相的 $R_2Fe_{14}B$ 化合物組成物及作為液相助劑之富含 R 的合金，壓碎，然後稱重並混合它們。引人注目的是，因為 α -Fe 可能由於鑄造的冷卻速率及合金組成物而留下來，所以必要時，為了達到提高 $R_2Fe_{14}B$ 化合物相的量，對接近該主要相組成物的合金進行均質化處理。該均質化處理係於真空或氬氣環境中，在 700 至 1,200°C 下熱處理。對作為液相助劑之富含 R 的合金，不但可應用所謂熔融淬冷或細條狀鑄型技術，也可應用上述的鑄造技術。

該母合金大體上壓碎至 0.05 至 3 毫米的尺寸，較佳地 0.05 至 1.5 毫米。該壓碎步驟使用布朗研磨法或氬化粉碎法，對於充當細條狀鑄型物的合金而言較佳為氬化粉碎

(10)

法。然後，舉例來說，使用加壓氮氣的噴磨機，將粗糙粉末精細地分成大體上 0.2 至 30 微米的尺寸，較佳地 0.5 至 20 微米。此時可藉由混合少量的氧與加壓的氮氣而控制該燒結體的氧含量。最終燒結體的氧含量，其係藉由該鑄塊製備的期間導入的氧氣加上由微細粉末轉變成燒結體的期間採用的氧氣的方式提供，較佳地為 0.04 至 4 原子%，更佳地 0.04 至 3.5 原子%。

接著在磁場作用下在壓鑄成型機上壓縮該微細粉末，並置於燒結爐中。燒結通常在 900 至 1,250°C 的溫度下，較佳地 1,000 至 1,100°C，在真空中或鈍性氣體環境中進行。由此燒結的磁體含有 60 至 99 體積%，較佳地 80 至 98 體積%充當主要相的正方晶系 $R_2Fe_{14}B$ 化合物，餘量為 0.5 至 20 體積%富含 R 的相，0 至 10 體積%富含 B 的相，0.1 至 10 體積% R 氧化物，及附帶雜質的碳化物、氮化物及氫氧化物或其混合物或複合物中之至少一者。

將該燒結磁體本體（或燒結塊）機械加工成預定的形狀，之後在該磁體本體表面上沈積含 Tb 及 / 或 Dy 的氟化物之粉末。利用該氟化物粉末包封的磁體本體在不高於該燒結溫度（稱之為 T_s ）的溫度下，在真空或例如氫或氮等的鈍性氣體環境中熱處理，尤其是在 200°C 至 $(T_s - 5)$ °C 下約 0.5 至 100 小時。透過該熱處理，使 Tb 及 / 或 Dy 的氟化物滲入該磁體中，並使該燒結磁體本體內的稀土族氧化物與氟化物反應而產生化學變化變成氟氧化物。此時該磁體本體中吸收的氟量將隨著所用的粉末之組成與粒子尺

(11)

寸、在該熱處理的期間佔據該磁體表面環繞空間的粉末比例、該磁體的比表面積、該熱處理的溫度與時間而變，但是所吸收的氟量較佳地為 0.01 至 4 原子%，更佳地 0.05 至 3.5 原子%。此時，所吸收的 Tb 及 / 或 Dy 成分將毗鄰該晶粒邊界而集中。

供至該燒結磁體本體表面的粉末可僅由 Tb 及 / 或 Dy 的氟化物組成，但只要該粉末含有至少 15 重量%，尤其是至少 30 重量%的 Tb 及 / 或 Dy 的氟化物就可製造本發明的磁體。該 Tb 及 / 或 Dy 的氟化物以外的適當粉末成分包括例如 Nd 及 Pr 等的其他稀土族元素的氟化物、包括 Tb 及 Dy 的氧化物、氟氧化物、碳化物、氫化物、氫氧化物、碳氧化物及氮化物、硼、氮化硼、矽或碳等的微細粉末及例如硬脂酸等的有機成分。

供至該燒結磁體本體表面的粉末量可為約 0.1 至約 100 毫克 / 平方公分表面，較佳地約 0.5 至約 50 毫克 / 平方公分表面。

較佳地進一步對該磁體本體進行熟成處理。

該磁體內的 R 氟氧化物（包括 Sc 及 Y 的稀土族元素）典型地為 ROF，但大體上表示可達到本發明的效果之含 R、氧及氟的氟氧化物，其包括 RO_mF_n（其中 m 及 n 為正數）及 RO_mF_n 的改質或安定態，其中 R 的部分藉由金屬元素來代替。

由此製得之含 R 的氟氧化物的永久磁體材料可作為高性能永久磁體。

(12)

實施例

本發明的實施例乃藉由舉例說明的方式而非限制的方式提供於下。

實施例 1 及比較例 1

使用至少 99 重量%純度的 Nd、Pr、Al、Fe 及 Cu 金屬及硼鐵合金 (ferroboron)，在氬氣環境中高頻熔融它們，並在銅製單一冷藏輥上鑄造該熔融物 (細條狀鑄造技術) 而製備由 11.5 原子% Nd、2.0 原子% Pr、0.5 原子% Al、0.3 原子% Cu、5.8 原子% B 及餘量的 Fe 組成的平板狀合金。使該合金在室溫 0.11 百萬帕下暴露於氬氣下氬化，加熱至 500°C 以部分氬化同時抽空該室至真空，冷卻下來，並在 50 目下篩分製得粗糙粉末。

在壓力作用下使用氮氣在噴磨機上將該粗糙粉末精細地分成團塊為底之中線直徑 4.5 微米的粉末。該微細的粉末在氮氣環境下在 15 千厄斯特的磁場中定取向並在約 1 噸/平方公分的壓力下壓縮。然後將該壓縮物置於含氬氣環境的燒結爐中，其中在 1,060°C 下燒結 2 小時，製得磁體塊。使用鑽石切刀，在所有表面上機械加工該磁體塊至 4 mm×4 mm×2 mm 厚的尺寸。利用鹼溶液、去離子水、硝酸及去離子水連續地清洗該磁體本體，並乾燥。

後繼地將該磁體本體浸在 50 重量%氟化鈦在乙醇中的懸浮液中 30 秒，同時以超音波處理該懸浮液。該氟化鈦

(13)

粉末具有 5 微米的平均粒子尺寸。拿起該磁體並置於真空乾燥器中，其中在室溫度乾燥該磁體 30 分鐘同時藉旋轉式泵浦抽氣。

在 850°C 的氫氣環境中對氟化鈮包封的磁體本體進行熱處理 5 小時，接著在 500°C 下熟成處理 1 小時，並淬冷，製得在本發明範圍以內的磁體本體。此磁體本體稱為 M1。為達比較的目的，在沒有氟化鈮的情況下熱處理而製備磁體本體。這稱為 P1。

測量該等磁體本體 M1 與 P1 的磁性質（殘留磁性 B_r 、抗磁力 H_{cj} 、 $(BH)_{max}$ ），結果示於表 1 中。該等磁體的組成示於表 2 中，本發明的磁體 M1 相對於沒有氟化鈮包封的情況下進行熱處理的磁體 P1 的抗磁力顯示有 800 千安培/米的抗磁力增量，同時顯示 5 毫特斯拉的殘留磁性下降。

由電子探針微分析（EPMA）分析該磁體 M1 及 P1，而它們的 Tb 分佈影像示於圖 1a 及 1b 中。因為用於該磁體的來源合金不含 Tb，P1 的影像中並未發現指示 Tb 存在的明亮對比點。相對地，有氟化鈮包封的情況下進行熱處理的磁體 M1 只有晶粒邊界富含 Tb。在第 2 圖的圖形中，該磁體 M1 中的 Tb 及 F 平均濃度相對於距離該磁體本體表面的深度作圖。當位置移到更接近該磁體本體表面時，將使晶粒邊界富含的 Tb 及 F 的濃度提高。第 3 圖舉例說明在第 1 圖的相同視野下 Nd、O 及 F 的分佈影像。據了解之前吸附的氟與氧化鈮起反應早已存在該磁體內形成氟

(14)

氧化釷。這些數據證明磁體本體的特徵為晶粒邊界富含 Tb、氟氧化物的分佈以及 Tb 與 F 的分級濃度有少量外加 Tb 將顯示良好的磁性質。

實施例 2 及比較例 2

使用至少 99 重量%純度的 Nd、Al 及 Fe 金屬及硼鐵合金，在氬氣環境中高頻熔融它們，並在銅製單一冷藏輓上鑄造該熔融物（細條狀鑄造技術）而製備由 13.5 原子% Nd、0.5 原子% Al、5.8 原子% B 及餘量的 Fe 組成的平板狀合金。使該合金在室溫 0.11 百萬帕下暴露於氬氣下氬化，加熱至 500°C 以部分氬化同時抽空該室至真空，冷卻下來，並在 50 目下篩分製得粗糙粉末。

單獨地，使用至少 99 重量%純度的 Nd、Tb、Fe、Co、Al 及 Cu 金屬及硼鐵合金，在氬氣環境中高頻熔融它們，並在平板式模具上鑄造該熔融物而製備由 20 原子% Nd、10 原子% Tb、24 原子% Fe、6 原子% B、1 原子% Al、2 原子% Cu 及餘量的 Co 組成的鑄塊。使該鑄塊依序地藉由顎式壓碎機及布朗研磨機在氮氣環境中磨細，並在 50 目下篩分製得粗糙粉末。

依 90:10 的重量比混合該二型粉末。在壓力作用下使用氮氣藉由噴磨機，將該粉末混合物微細地分成團塊為底之中線直徑 3.8 微米的粉末。該微細的粉末在氮氣環境下在 15 千厄斯特的磁場中定取向並在約 1 噸/平方公分的壓力下壓縮。然後將該壓縮物置於含氬氣環境的燒結爐中

(15)

，其中在 $1,060^{\circ}\text{C}$ 下燒結 2 小時，製得磁體塊。使用鑽石切刀，在所有表面上機械加工該磁體塊至 $4\text{ mm}\times 4\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 厚的尺寸。利用鹼溶液、去離子水、硝酸及去離子水連續地清洗該磁體本體，並乾燥。

後繼地將該磁體本體浸在 50 重量%氟化鈮在乙醇中的懸浮液中 30 秒，同時以超音波處理該懸浮液。該氟化鈮粉末具有 10 微米的平均粒子尺寸。拿起該磁體並置於真空乾燥器中，其中在室溫度乾燥該磁體 30 分鐘同時藉旋轉式泵浦抽氣。

在 800°C 的氬氣環境中對氟化鈮包封的磁體本體進行熱處理 10 小時，接著在 510°C 下熱成處理 1 小時，並淬冷，製得在本發明範圍以內的磁體本體。此磁體本體稱為 M2。為達比較的目的，在沒有氟化鈮的情況下熱處理而製備磁體本體。這稱為 P2。

測量該等磁體本體 M2 與 P2 的磁性質（殘留磁性 B_r 、 H_{c_j} 、 $(BH)_{\text{max}}$ ），結果亦示於表 1 中。該等磁體的組成示於表 2 中，本發明的磁體 M2 相對於沒有氟化鈮包封的情況下進行熱處理的磁體 P2 的抗磁力顯示有 520 千安培/米的抗磁力增量，同時顯示 5 毫特斯拉的殘留磁性下降。由 EPMA 分析該磁體 M2 中的 Dy 與 F 分佈相當於實施例 1 中的 Tb 及 F 分佈。

實施例 3 及比較例 3

使用至少 99 重量%純度的 Nd、Dy、Al 及 Fe 金屬及

(16)

硼鐵合金，在氬氣環境中高頻熔融它們，並在銅製單一冷藏輓上鑄造該熔融物（細條狀鑄造技術）而製備由 12.5 原子% Nd、1.5 原子% Dy、0.5 原子% Al、5.8 原子% B 及餘量的 Fe 組成的平板狀合金。使該合金在室溫 0.11 百萬帕下暴露於氬氣下氬化，加熱至 500°C 以部分氬化同時抽空該室至真空，冷卻下來，並在 50 目下篩分製得粗糙粉末。

在壓力作用下使用氮氣在噴磨機上將該粗糙粉末精細地分成團塊為底之中線直徑 4.0 微米的粉末。該微細的粉末在氮氣環境下在 15 千厄斯特的磁場中定取向並在約 1 噸/平方公分的壓力下壓縮。然後將該壓縮物置於含氬氣環境的燒結爐中，其中在 1,060°C 下燒結 2 小時，製得磁體塊。使用鑽石切刀，在所有表面上機械加工該磁體塊至 10 mm×10 mm×3 mm 厚的尺寸。利用鹼溶液、去離子水、硝酸及去離子水連續地清洗該磁體本體，並乾燥。

後繼地將該磁體本體浸在 50 重量%氟化鈮在乙醇中的懸浮液中 30 秒，同時以超音波處理該懸浮液。該氟化鈮粉末具有 5 微米的平均粒子尺寸。拿起該磁體並立即利用熱空氣吹風而乾燥。

在 800°C 的氬氣環境中對氟化鈮包封的磁體本體進行熱處理 10 小時，接著在 585°C 下熟成處理 1 小時，並淬冷，製得在本發明範圍以內的磁體本體。此磁體本體稱為 M3。為達比較的目的，在沒有氟化鈮的情況下熱處理而製備磁體本體。這稱為 P3。

(17)

測量該等磁體本體 M3 與 P3 的磁性質 (B_r 、 H_{c_j} 、(BH) max)，結果亦示於表 1 中。該等磁體的組成示於表 2 中，本發明的磁體 M3 相對於沒有氟化鋇包封的情況下進行熱處理的磁體 P3 的抗磁力顯示有 750 千安培/米的抗磁力增量，同時顯示 5 毫特斯拉的殘留磁性下降。由 EPMA 分析該磁體 M3 中的 Tb 與 F 分佈相當於實施例 1 中的那些。

實施例 4 至 8 及比較例 4 至 8

使用至少 99 重量%純度的 Nd、Pr、Al、Fe、Cu、Cr、V、Nb、Ga 及 W 金屬及硼鐵合金，在氬氣環境中高頻熔融它們，並在銅製單一冷藏輥上鑄造該熔融物（細條狀鑄造技術）而製備由 11.5 原子% Nd、2.0 原子% Pr、0.5 原子% Al、0.3 原子% Cu、0.5 原子% M'（=Cr、V、Nb、Ga 或 W）、5.8 原子% B 及餘量的 Fe 組成的平板狀合金。使該合金在室溫 0.11 百萬帕下暴露於氬氣下氬化，加熱至 500°C 以部分氬化同時抽空該室至真空，冷卻下來，並在 50 目下篩分製得粗糙粉末。

在壓力作用下使用氬氣在噴磨機上將該粗糙粉末精細地分成團塊為底之中線直徑 4.7 微米的粉末。該微細的粉末在氬氣環境下在 15 千厄斯特的磁場中定取向並在約 1 噸/平方公分的壓力下壓縮。然後將該壓縮物置於含氬氣環境的燒結爐中，其中在 1,060°C 下燒結 2 小時，製得磁體塊。使用鑽石切刀，在所有表面上機械加工該磁體塊至

(18)

5 mm×5 mm×2.5 mm 厚的尺寸。利用鹼溶液、去離子水、檸檬酸及去離子水連續地清洗該磁體本體，並乾燥。

後繼地將該磁體本體浸在 50 重量%的 50:50 (重量比) 氟化鈮/氧化鈮在乙醇中的懸浮液中 30 秒，同時以超音波處理該懸浮液。該氟化鈮與氧化鈮粉末分別地具有 5 微米與 1 微米的平均粒子尺寸。拿起該磁體並置於真空乾燥器中，其中在室溫度乾燥該磁體 30 分鐘同時藉旋轉式泵浦抽氣。

在 800°C 的氬氣環境中對氟化鈮/氧化鈮包封的磁體本體進行熱處理 8 小時，接著在 500°C 下熟成處理 1 小時，並淬冷，製得在本發明範圍以內的磁體本體。這些磁體本體按照 $M' = Cr, V, Nb, Ga$ 及 W 的順序稱為 M4 至 M8。為達比較的目的，在沒有鈮包封的情況下熱處理而製備磁體本體。它們稱為 P4 至 P8。

測量該等磁體本體 M4 至 M8 與 P4 至 P8 的磁性質 ($B_r, H_{c_j}, (BH)_{max}$)，結果示於表 1 中。該等磁體的組成示於表 2 中。本發明的磁體 M4 至 M8 相對於沒有鈮包封的情況下進行熱處理的磁體 P4 至 P8 的抗磁力顯示有至少 400 千安培/米的抗磁力增量，同時顯示 5 毫特斯拉的殘留磁性下降。由 EPMA 分析該等磁體 M4 至 M8 中的 Dy 與 F 分佈相當於實施例 1 中的 Tb 及 F 分佈。

這些數據證明磁體本體的特徵為晶粒邊界富含 Tb 及/或 Dy、氟氧化物的分佈以及 Tb 及/或 Dy 與 F 的分級濃度有少量外加 Tb 及/或 Dy 將顯示良好的磁性質。

(19)

表 1

		Br (T)	Hcj(kA/m)	(BH)max(kJ/m ³)
實施例 1	M1	1.415	1,800	390
實施例 2	M2	1.410	1,560	385
實施例 3	M3	1.410	1,770	385
實施例 4	M4	1.405	1,500	380
實施例 5	M5	1.400	1,520	375
實施例 6	M6	1.395	1,450	370
實施例 7	M7	1.410	1,500	385
實施例 8	M8	1.400	1,570	375
比較例 1	P1	1.420	1,000	395
比較例 2	P2	1.415	1,040	390
比較例 3	P3	1.415	1,020	390
比較例 4	P4	1.410	1,010	385
比較例 5	P5	1.400	1,050	380
比較例 6	P6	1.400	1,000	380
比較例 7	P7	1.410	1,080	385
比較例 8	P8	1.400	1,010	380

(20)

表 2

		Pr	Nd	Tb	Dy	Fe+Co	B	F	O	M*
		[原子.%]	[原子.%]	[原子.%]	[原子.%]	[原子.%]	[原子.%]	[原子.%]	[原子.%]	[原子.%]
實施例 1	M1	1.946	11.189	0.162	0.000	78.901	5.729	0.475	0.807	0.790
實施例 2	M2	0.000	13.800	0.988	0.153	77.479	5.763	0.452	0.622	0.743
實施例 3	M3	0.000	12.239	0.124	1.488	79.197	5.766	0.362	0.327	0.497
實施例 4	M4	1.951	11.218	0.000	0.080	78.595	5.744	0.238	0.887	1.287
實施例 5	M5	1.953	11.227	0.000	0.101	78.658	5.749	0.297	0.727	1.288
實施例 6	M6	1.949	11.209	0.000	0.081	78.527	5.739	0.238	0.970	1.286
實施例 7	M7	1.951	11.218	0.000	0.141	78.594	5.744	0.417	0.647	1.287
實施例 8	M8	1.951	11.220	0.000	0.114	78.611	5.745	0.336	0.734	1.288
比較例 1	P1	1.958	11.259	0.000	0.000	79.412	5.765	0.000	0.810	0.795
比較例 2	P2	0.000	13.883	0.994	0.000	77.956	5.797	0.000	0.623	0.747
比較例 3	P3	0.000	12.298	0.000	1.495	79.586	5.793	0.000	0.328	0.499
比較例 4	P4	1.957	11.253	0.000	0.000	78.847	5.762	0.000	0.890	1.291
比較例 5	P5	1.960	11.271	0.000	0.000	78.977	5.771	0.000	0.727	1.294
比較例 6	P6	1.955	11.244	0.000	0.000	78.783	5.757	0.000	0.970	1.290
比較例 7	P7	1.962	11.280	0.000	0.000	79.041	5.776	0.000	0.646	1.295
比較例 8	P8	1.960	11.270	0.000	0.000	78.966	5.770	0.000	0.740	1.293

*式(1)中的 M 元素總量

在王水中藉完全溶解的樣品（在實施例及比較例製備而成），並藉感應偶合電漿（ICP）進行測量而測定稀土族元素的分析值，藉由鈍性氣體熔合/紅外線吸收光譜測定氧的分析值，並藉由蒸氣蒸餾/Alfusone 比色計測定氟的分析值。

【圖式簡單說明】

第 1a 及 1b 圖分別地為顯示機械加工及熱處理時實施例 1 所製造的磁體本體 M1 之 Tb 分佈影像及磁體本體 P1

(21)

之 Tb 分佈影像的顯微照片。

第 2 圖為實施例 1 的磁體本體 M1 中之 Tb (a) 與 F (b) 的平均濃度相對於距離該磁體表面的深度作圖的圖形。

第 3a、3b 及 3c 圖為分別地顯示實施例 1 的磁體本體 M1 中之 Nd、O 及 F 的組成分佈影像之顯微照片。

97.6.12	修正 補充
年 月 日	

十、申請專利範圍

第 95102883 號專利申請案

1-2頁

中文申請專利範圍修正本

民國 97 年 6 月 12 日修正

1. 一種稀土族永久磁體，其係呈具有合金組成 $R^1_a R^2_b T_c A_d F_e O_f M_g$ 的燒結磁體本體的形態，其中 R^1 為選自包括 Sc 及 Y 且不含 Tb 及 Dy 的稀土族元素之至少一種元素， R^2 為 Tb 及 Dy 其中之一或二者，T 為鐵及鈷其中之一或二者，A 為硼及碳其中之一或二者，F 為氟，O 為氧，且 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 所組成群之至少一種元素，表示該合金中的對應元素之原子百分比之 a 至 g 具有下列範圍的值： $10 \leq a+b \leq 15$ 、 $3 \leq d \leq 15$ 、 $0.01 \leq e \leq 4$ 、 $0.04 \leq f \leq 4$ 、 $0.01 \leq g \leq 11$ ，餘量為 c，該磁體本體具有中心及表面，

其中構成元素 F 及 R^2 的分佈係使得它們的濃度平均而言從該磁體本體的中心朝向表面而提高，晶粒邊界環繞該燒結磁體本體內 $(R^1, R^2)_2 T_{14} A$ 四方晶系的主要相晶粒，該晶粒邊界所含的 $R^2 / (R^1 + R^2)$ 濃度平均而言高於主要相晶粒所含的 $R^2 / (R^1 + R^2)$ 濃度，且該 (R^1, R^2) 的氟氧化物係存在於從該磁體本體表面延伸到至少 20 微米深度的晶粒邊界區域中的晶粒邊界。

2. 如申請專利範圍第 1 項之稀土族永久磁體，其中在

晶粒邊界處之 (R^1, R^2) 的氟氧化物含有 Nd 及 / 或 Pr, 且

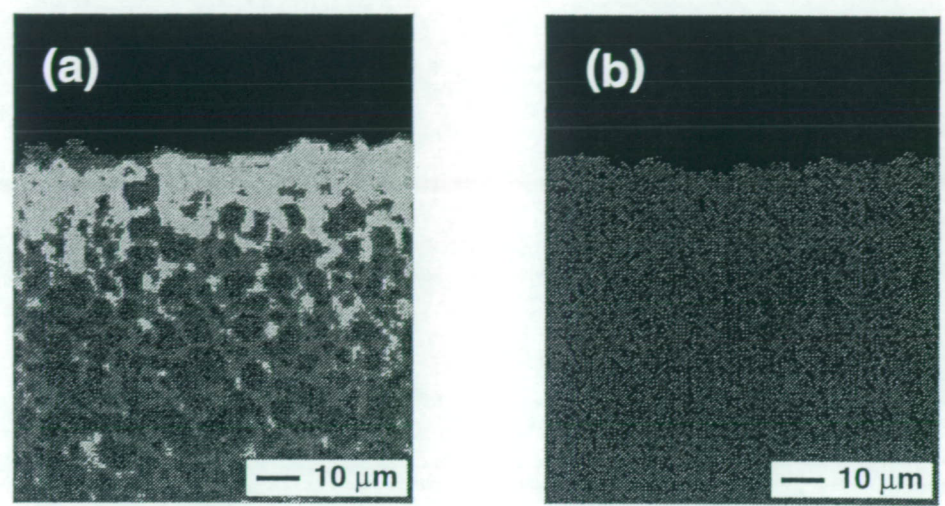
該晶粒邊界處的氟氧化物所含之 Nd 及 / 或 Pr 相對於 (R^1+R^2) 的原子比係高於排除氟氧化物及 R^3 的氧化物的晶粒邊界處所含之 Nd 及 / 或 Pr 相對於 (R^1+R^2) 的原子比, 其中 R^3 為選自包括 Sc 及 Y 的稀土族元素之至少一種元素。

3. 如申請專利範圍第 1 項之稀土族永久磁體, 其中 R^1 包含至少 10 原子%的 Nd 及 / 或 Pr。

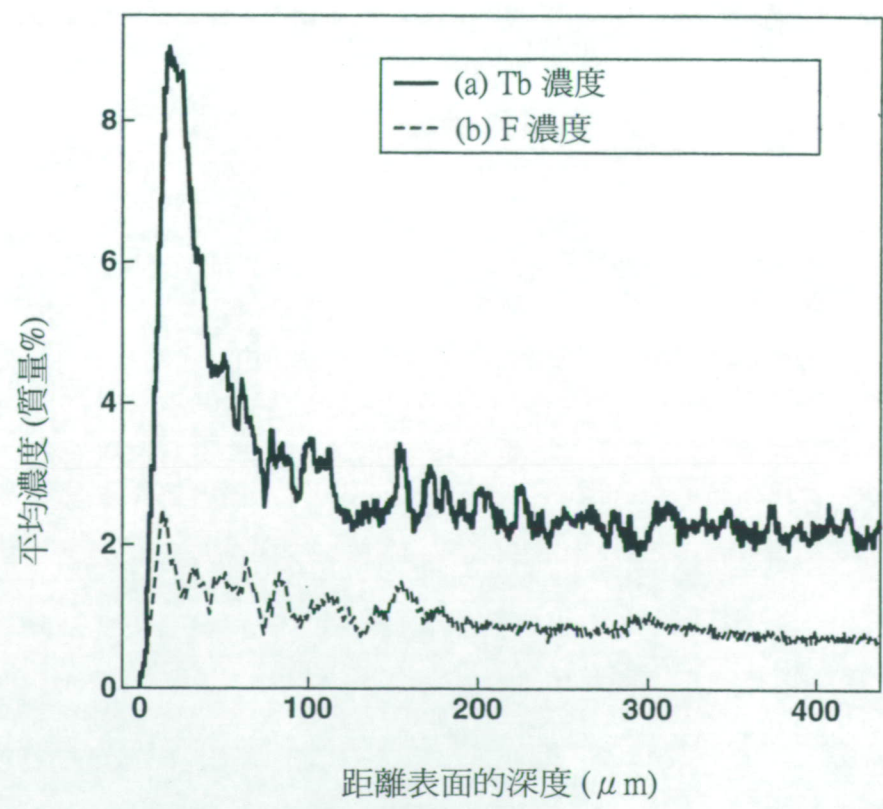
4. 如申請專利範圍第 1 項之稀土族永久磁體, 其中 T 包含至少 60 原子%的鐵。

5. 如申請專利範圍第 1 項之稀土族永久磁體, 其中 A 包含至少 80 原子%的硼。

第1圖



第2圖



第3圖

