

I303072

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

759094

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：94146793

※申請日期：94 年 12 月 27 日

※IPC 分類：H01F 1/057

一、發明名稱：

(中) 鈹-鐵-硼系稀土類永久磁鐵材料
(英)

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 3 人)

1. 姓 名：(中) 山本健治
(英) YAMAMOTO, KENJI
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) 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：

I303072

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

759094

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：94146793

※申請日期：94 年 12 月 27 日

※IPC 分類：H01F 1/057

一、發明名稱：

(中) 鈹-鐵-硼系稀土類永久磁鐵材料
(英)

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 3 人)

1. 姓 名：(中) 山本健治
(英) YAMAMOTO, KENJI
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) 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：

I303072

759094

【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 ; 2004/12/27 ; 2004-375784 ☒有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關 Nd-Fe-B 系稀土類永久磁鐵材料者。

【先前技術】

稀土類永久磁鐵，具有優異的磁力特性與經濟性之故，在電・電子機器之領域廣泛使用，近年來越發要求其高性能化。

為使 R-Fe-B 系稀土類永久磁鐵高特性化，必要增大合金中之主相成份的 $R_2Fe_{14}B_1$ 相之存在比例，此與減少非磁性相之 Nd 豐富相同義。因此，必要儘可能限制 Nd 豐富相之氧化或碳化或氮化，使合金之氧・碳・氮濃度降低。

但是，使合金中之氧濃度降低時，在燒結步驟中容易引起異常粒子成長，成為 B_r (磁力特性)高、 iH_c (保磁力)低、 $(BH)_{max}$ 不充分的方形性不良之磁鐵。

如本發明的工作同仁在先前提案之特開 2002-75717 號公報(專利文獻 1)所述，有為提升磁力特性，減低製造步驟中之氧濃度，即使合金中之氧濃度下降，藉由使 ZrB 化合物、NbB 化合物或 HfB 化合物在磁鐵中微細且同樣的析出，可顯著擴大最適燒結溫度區域，極少異常粒子之成長，能生產高性能的 Nd-Fe-B 系稀土類永久磁鐵材料之報告。

進而，本發明的工作同仁，為降低磁鐵合金之成本，

(2)

嚐試使用具有高碳濃度的廉價原料之結果，僅能獲得之 H_c 顯著降低、方形性不佳、不能作為產品使用之特性。

此磁力特性之顯著下降料想係，現存之超高特性磁鐵為使 R 豐富相達到必要的最小限制之量，即使僅僅增加氧濃度，不氧化之 R 豐富相的大部份成為碳化物之故，液相燒結中所必要的 R 豐富相極端減少所致。

以往工業上生產之 Nd 系燒結磁鐵，碳濃度大約超過 0.05% 時，保磁力 (iH_c) 開始減少，約超過 0.1% 時，不能作為產品使用。

專利文獻 1：特開 2002-75717 號公報。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

本發明鑑於上述各項問題，以提供在高碳、低氧濃度中，可抑制異常粒子之成長、擴大最適燒結溫度之寬度、具有良好的磁力特性之 Nd-Fe-B 系稀土類永久磁鐵材料為目的。

[課題之解決手段]

本發明的同仁，為解決上述問題，經深入探討不斷研究之結果發現，在含有 Co、Al、Cu 之高碳濃度的 R-Fe-B 系稀土類永久磁鐵中，藉由 M-B 系化合物 M-B-Cu 系化合物及 M-C 系化合物 (M 為 Ti、Zr、Hf 中之一種或兩種以上) 之中的至少兩種，與 R 氧化物析出於合金組織中，且其

(3)

析出化合物之平均粒徑為 $5\mu\text{m}$ 以下，在合金組織中鄰結析出之化合物間的最大間隔為 $50\mu\text{m}$ 以下之分散而析出者，尤其顯著改善碳濃度大的 Nd 系磁鐵合金之磁力特性，可成功獲得即使碳濃度超過 0.05 質量 %、特別是超過 0.1 質量 %，保磁力亦不劣化之 Nd-Fe-B 系稀土類磁鐵。

因此，本發明提供下述 Nd-Fe-B 系稀土類永久磁鐵材料。

[1]一種 Nd-Fe-B 系稀土類永久磁鐵材料，其特徵為在 R-Fe-Co-B-Al-Cu(式中，R 為 Nd、Pr、Dy、Tb、Ho 中之一種或兩種以上、且含有 15~33 質量 % 之 Nd)系稀土類永久磁鐵材料中，M-B 系化合物、M-B-Cu 系化合物、M-C 系化合物(M 為 Ti、Zr、Hf 中之一種或兩種以上)之中的至少兩種，與 R 氧化物析出於合金組織中，且其析出化合物之平均粒徑為 $5\mu\text{m}$ 以下，在合金組織中鄰結析出之化合物間的最大間隔為 $50\mu\text{m}$ 以下之分散而析出者。

[2]如 [1]記載之 Nd-Fe-B 系稀土類永久磁鐵材料，其中主相成份之 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 相的存在容量比例為 89~99%，稀土類或稀土類與過渡金屬之硼化物與碳化物及氧化物的合計存在容量比例為 0.1~3%。

[3]如 [1]或 [2]記載之 Nd-Fe-B 系稀土類永久磁鐵材料，其中粒徑 $50\mu\text{m}$ 以上之 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 相的巨大異常成長粒子，相對於金屬組織全體之存在容量比例，為 3% 以下。

[4]如 [1]或 [2]記載之 Nd-Fe-B 系稀土類永久磁鐵材料，其中磁力特性以 Br 計為 12.5kG 以上、保磁力 iH_c 為

(4)

10kOe 以上、方形比 $4 \times (BH)_{\max} / (Br)^2$ 為 0.95 以上。

[5]如[1]或[2]項記載之 Nd-Fe-B 系稀土類永久磁鐵材料，其中 Nd-Fe-B 系磁鐵合金係由，以質量百分率計，R 27~33%(但，R 為 Nd、Pr、Dy、Tb、Ho 中之一種或兩種以上、且含有 15~33%之 Nd)，Co 0.1~10%，B 0.8~1.5%，Al 0.05~1.0%，Cu 0.02~1.0%，選自 Ti、Zr 及 Hf 之元素 0.02~1.0%，C 超過 0.1%、0.3%以下，O 0.04~0.4%，N 0.002~0.1%，以及其餘部份 Fe 及不可避免之雜質所成。

[發明之功效]

依本發明之 Nd-Fe-B 系稀土類永久磁鐵材料，藉由使上述 M-B 系化合物、M-B-Cu 系化合物、M-C 系化合物之兩種以上與 R 氧化物微細析出，可抑制異常粒子之成長，擴大最適燒結溫度區域，在高碳、低氧濃度中亦具有良好的磁力特性。

[發明之實施形態]

本發明之 Nd-Fe-B 系稀土類永久磁鐵係，R-Fe-Co-B-Al-Cu(式中，R 為 Nd、Pr、Dy、Tb、Ho 中之一種或兩種以上、且含有 15~33 質量%之 Nd)系稀土類永久磁鐵材料；其特徵係較佳為含有碳超過 0.1 質量%在 0.3 質量%以下，更佳為超過 0.1 質量%在 0.2 質量%以下；在主相成份之 $Nd_2Fe_{14}B_1$ 相的存在容量比例為 89~99%，稀土類或稀土類與過渡金屬之硼化物與碳化物及氧化物之存在容量比例為 0.1~3%之

(5)

Nd-Fe-B 系磁鐵合金中，該合金之金屬組織中 M 為 Ti、Zr、Hf 中之一種或兩種以上；M-B 化合物、M-B-Cu 化合物、M-C 化合物中之至少兩種與 R 氧化物析出於合金組織中，且其析出化合物之平均粒徑為 $5\mu\text{m}$ 以下，均勻分散於該合金中鄰結存在之化合物間的 $50\mu\text{m}$ 以下之最大間隔中。

該 Nd-Fe-B 系磁鐵合金之磁力特性，以增大顯現磁性之 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 相之存在容量比例、減少其反比例之之非磁性的 Nd 豐富晶間相，可謀求殘留磁通量密度與能量累積之提升。Nd 豐富相係，擔負藉由使主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 相之結晶晶間清淨、去除晶間之雜質或結晶缺陷，產生保磁力的任務。因此，再怎麼提高磁通量密度，亦不能自磁鐵合金之組織中將 Nd 豐富相完全去除，如何儘可能高效率活用少量之 Nd 豐富相，進行晶間之清淨，以獲得大保磁力，成為磁力特性開發上之要點。

一般上，Nd 豐富相為活性之故，經粉碎或燒結步驟等容易氧化、碳化或氮化而消耗 Nd。如此則晶間組織之健全化不能完全的進行，得不到所定之保磁力。為獲提高殘留磁量通密度、大保磁力之高性能磁鐵，換言之，為獲得高效率利用最少量之 Nd 豐富相的磁力特性時，必要防止在包含原材料之製造步驟中的 Nd 豐富相之氧化或碳化或氮化的對策。

燒結步驟係藉由微粉之燒結反應而進行高密度化。成型之微粉，藉由在燒結溫度互相接合同時擴散，使存在之

(6)

空穴排除於外部，而填充於燒結體中之空間，予以收縮。此時共存之 Nd 豐富的液相，促使燒結反應平穩進行。

但是，由於使用碳濃度高之廉價的原料，燒結體之碳濃度增加時，大量生成 Nd 之碳化物，結晶晶間之清淨或晶間之雜質或結晶缺陷不能去除，使保磁力顯著降低。

因此，本發明的工作同仁，藉由在高碳濃度之 Nd-Fe-B 系磁鐵合金中，使 M-B 化合物、M-B-Cu 化合物、M-C 化合物之兩種以上析出，可顯著抑制 Nd 之碳化物的生成，且成功的以 C 取代主相粒子之 $R_2Fe_{14}B_1$ 相的 B，獲得本發明之效果。

又，在使 Nd 之含量減少，進而抑制於步驟中之氧化的高特性 Nd 磁鐵中，Nd 氧化物的存在量不足之故，不能充分發揮栓止效果。因此，特定之結晶粒在燒結溫度急速增大成長，出現產生巨大異常之成長粒的現象，主要使方形性顯著降低。

關於該問題，使 Nd 磁鐵合金中之 M-B 化合物、M-B-Cu 化合物、M-C 化合物中的至少兩種，與 R 氧化物析出，藉由在此等之晶間的栓止效果，可抑制燒結體之異常粒子的成長。

藉由如此之 M-B 化合物、M-B-Cu 化合物、M-C 化合物與 R 氧化物之效果，在廣闊之燒結溫度範圍中可抑制巨大異常成長粒的產生，使粒徑達 $50\ \mu\text{m}$ 以上之 $R_2Fe_{14}B_1$ 相的巨大異常成長粒，相對於金屬組織全體，存在容量比例在 3% 以下。

(7)

進而，藉由 M-B 化合物、M-B-Cu 化合物、M-C 化合物之效果，可抑制具有高碳濃度之燒結體的保磁力之顯著減少，在高碳濃度中亦可製造高特性之磁鐵。

如上所述，本發明之稀土類永久磁鐵材料係，在較佳為主相成份之 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 相的存在容量比例為 89~99%、更佳為 93~98%，且稀土類或稀土類與過渡金屬之硼化物與碳化物或氧化物的存在容量比例為 0.1~3%，更佳為 0.5~2% 之高特 Nd-Fe-B 系磁鐵合金中，該合金之金屬組織中，M-B 化合物、M-B-Cu 化合物、M-C 化合物中之至少兩種，與 R 氧化物析出於合金組織中，其析出平均粒徑為 $5\mu\text{m}$ 以下，較佳為 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ ，更佳為 $0.5\sim 2\mu\text{m}$ 、且在上述合金中鄰結析出之最大的間隔為 $50\mu\text{m}$ 以下，較佳為 $5\sim 10\mu\text{m}$ 且均勻分散者；此情況，比稀土類永久磁鐵材料中，粒徑達 $50\mu\text{m}$ 以上之 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 相的巨大異大成長粒，相對於金屬組織全體，存在容量比例以 3% 以下為佳。還有，Nd 豐富相以 0.5~10% 為佳，以 1~5% 更佳。

於此，該稀土類永久磁鐵，其組成以質量百分率計，以由 $\text{R}=27\sim 33\%$ 、尤其 $28.8\sim 31.5\%$ ， $\text{Co}=0.1\sim 10\%$ 、尤其 $1.3\sim 3.4\%$ ， $\text{B}=0.8\sim 1.5\%$ 、較佳為 $0.9\sim 1.4\%$ 、更佳為 $0.95\sim 1.15\%$ ， $\text{Al}=0.05\sim 1.0\%$ 、較佳為 $0.1\sim 0.5\%$ 、更佳為 $0.9\sim 1.4\%$ ， $\text{Cu}=0.02\sim 1.0\%$ 、尤其 $0.05\sim 0.3\%$ ，選自 Ti、Zr 及 Hf 之元素 $=0.02\sim 1.0\%$ 、尤其 $0.04\sim 0.4\%$ ，超過 $\text{C}=0.1\%$ 而 0.3% 以下、尤其超過 0.1% 而 0.2% 以下， $\text{O}=0.04\sim 0.4\%$ 、尤其 $0.06\sim 0.3\%$ ， $\text{N}=0.002\sim 0.1\%$ 、尤其 $0.005\sim 0.1\%$ ， $\text{Fe}=$ 其

(8)

餘之量，進而不可避免之雜質所成爲佳。

於此，R 爲稀土類元素中之一種或兩種以上，Nd 爲必要元素，合金組成中必要含有 15~33 質量 % 之 Nd，以 18~33 質量 % 更佳。此情況，R 爲如上所述含有 27~33 質量 %，其未達 27 質量 % 時， iH_c 恐有顯著減少之情況，超過 33 質量 % 時，Br 恐有顯著減少的情況，以 27~33 質量 % 爲佳。

本發明中 Fe 之一部份被 Co 取代，在居里溫度之改善效果上甚爲有效。又，在使磁鐵曝露於高溫高濕中時之燒結體的質量減少，Co 亦甚爲適合。Co 未達 0.1 質量 % 時， T_c 之改善或質量減少之改善的效果極少，考量成本時，以 0.1~10 質量 % 更爲適合。

B，未達 0.8 質量 % 時， iH_c 恐有顯著減少之情況，超過 1.5 質量 % 時，Br 恐有顯著減少的情況。以 0.8~1.5 質量 % 爲佳。

Al 係在不需增加成本、提升保磁力 iH_c 上甚爲適合，未達 0.05 質量 % 時， iH_c 之增加效果非常有限，超過 1.0 質量 % 時，Br 之減少恐增大，以 0.05~1.0 質量 % 較爲適合。

Cu，未達 0.02 質量 % 時， iH_c 之增加效果非常有限，超過 1.0 質量 % 時，Br 之減少恐增大，以 0.02~1.0 質量 % 爲佳。

選自 Ti、Zr 及 Hf 之元素，藉由與 Cu 或 C 之複合效果，使最適燒結溫度區域擴大，進而與碳製成化合物，可

(9)

防止 Nd 豐富相之碳化；在磁力特性中，尤其有增加 iHc 之效果。未達 0.02 質量 % 時，iHc 之增加效果非常有限，超過 1.0 質量 % 時，Br 之減少有增大之虞，以 0.02~1.0 質量 % 為佳。

碳 (C) 含量為 0.1 質量 % 以下，特別是在 0.05 質量 % 以下時，不能充分產生本發明之意義，甚不適合；又，超過 0.3 質量 % 時，不能發揮本發明之效果，以超過 0.1 質量 % 在 0.3 質量 % 以下為佳，以超過 0.1 質量 % 在 0.2 質量 % 以下更為適合。

氮 (N) 含量，未達 0.002 質量 % 時容易造成過燒結，方形性不良；又，超過 0.1 質量 % 時燒結性及方形性惡化，進而恐減少 Br 之故，以 0.002~0.1 質量 % 為佳。

還有，氧 (O) 含量以 0.04~0.4 質量 % 較適合。

本發明中使用之 Nd、Pr、Dy、Tb、Cu、Ti、Zr、Hf 等原料，可為與 Fe 或 Al 等之合金或混合物。進而，使用原料所含有、或在製造步驟中混入之 0.2 質量 % 以下的少量之 La、Ce、Sm、Ni、Mn、Si、Ca、Mg、S、P、W、Mo、Ta、Cr、Ga、Nb 之存在，並不損及本發明之效果。

本發明之永久磁鐵材料，係在採用後述實施例中所示之使用材料依常法而得合金後，因應需求施行氫化處理、脫氫處理，可藉由進行微粉碎、成型、燒結、熱處理而得；又，亦可採用二合金法。

此情況，尤其使用碳濃度高之原材料，且選定使 Ti、Zr、Hf 之添加量在其適合的範圍 (0.02~1.0 質量 %)，可

(10)

藉由在 $1,000\sim 1,200^{\circ}\text{C}$ 、 $0.5\sim 5$ 小時、惰性氣體環境下進行燒結，進而在 $300\sim 600^{\circ}\text{C}$ 、 $0.5\sim 5$ 小時、惰性氣體環境下進行熱處理，而得本發明之磁性材料。

依本發明，使 R-Fe-Co-B-Al-Cu 系作為基質，在含有高濃度之碳與極少量之 Ti 、 Zr 或 Hf 的 $\text{R-Fe-Co-B-Al-Cu-Ti}$ 、 Zr 或 Hf 系之一定的組成範圍，藉由合金鑄造、粉碎、成型、燒結、進而在比燒結溫度低之溫下進行處理，可提供殘留磁通量密度 (B_r) 與保磁力 (iH_c) 增大、方形性優異，進而最適燒結溫度區域廣闊之磁鐵合金。

因此，本發明之永久磁鐵材料，可具有其磁力特性以 B_r 計為 12.5kG 以上、保磁力 iH_c 為 10kOe 以上，方形比 $4\times(BH)_{\max}/(B_r)^2$ 為 0.95 以上之優越磁力特性。

【實施方式】

[實施例]

以實施例及比較例具體說明本發明如下；本發明並非限定於下述之實施例者。

還有，下述實施例之稀土類永久磁鐵材料中，其 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 相之存在容量比例、稀土類或稀土類與過渡金屬之硼化物與碳化物及氧化物的存在容量比例、及粒徑 $50\mu\text{m}$ 以上之 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 相的巨大異常成長粒之存在容量比例，例如表 13 所示。

又，下述實施例中，所謂碳濃度高之起始原料，係指原料中碳濃度之合計超過 0.1 質量% 在 0.2 質量% 以下，以以

(11)

往技術不能獲得充分的磁力特性之原料而言。又，沒有特別說明之啓始原料的碳濃度之合計為0.005~0.05質量%。

[實施例1]

使用Nd、Pr、電解鐵、Co、硼鐵合金、Al、Cu及Ti作為啓始原料，以質量比計，配合為28.9Nd-2.5Pr-BAL.Fe-4.5Co-1.2B-0.7Al-0.4Cu-XTi(X=0、0.04、0.4、1.4)之組成後，藉由單滾筒急冷法而得合金。使所得合金在 $+1.5\pm0.3\text{kgf/cm}^2$ 氬氣氣體環境中進行氫化處理，在 10^{-2}Torr 以下之真空中進行 $800^\circ\text{C}\times3$ 小時之脫氫處理。此時所得之合金係，藉由氫化・脫氫處理而成數百 μm 之粗粉。使所得粗粉與作為潤滑劑之0.1質量%的硬脂酸以V型混合機混合，進而在氮氣氣流中以噴射磨機進行微粉碎至平均粒徑 $3\mu\text{m}$ 左右。其後，將此等微粉填充於成型裝置之金屬模具，在25kOe之磁場中進行配向，在垂直於磁場之方向以 0.5ton/cm^2 之壓力成型，使此等成型體在Ar氣體環境中，自 $1,000^\circ\text{C}$ 至 $1,200^\circ\text{C}$ 止以每 10°C 升溫一次進行2小時之燒結；進而冷卻後，在Ar氣體環境中於 500°C 進行1小時之熱處理，即得各種組成之永久磁鐵材料。還有，此等R-Fe-B系永久磁鐵材料中，碳、氧、氮含量分別為C=0.111~0.133質量%，O=0.095~0.116質量%，N=0.079~0.097質量%。

所得磁力特性之結果如表1所示。0.04%及0.4%的Ti添加品在 $1,040\sim1,070^\circ\text{C}$ 之Br、iHc、方形比幾乎沒有改變，為良好者。最適燒結溫度寬度區域為 30°C 。

(12)

0%之 Ti 添加品，在本實施例之碳濃度為 0.111~0.133 質量 % 時，iHc 降低、方形性不良。1.4%之 Ti 添加品，在 1,040~1,070℃ 之 Br、iHc、方形比幾乎沒有改變，為良好者。最適燒結溫度寬度區域雖為 30℃，添加量過多之故，Br、iHc 同時與 0.04% 及 0.4% 之 Ti 添加品比較，為較低之值。

[表 1]

實施例 1

Ti 量(wt%)	最適燒結溫度(℃)	Br(kG)	iHc(kOe)	方形比
0	1,040	13.61	1.1	0.256
0.04	1,040~1,070	13.79~13.91	12.7~13.5	0.968~0.972
0.4	1,040~1,070	13.75~13.88	12.4~12.9	0.965~0.971
1.4	1,040~1,070	13.56~13.69	11.3~11.9	0.963~0.969

[實施例 2]

使用碳濃度高之 Nd、Dy、電解鐵、Co、硼鐵合金、Al、Cu 及 Ti 作為起始原料，進行 Ti 添加量之檢討，以質量比計，配合為 28.6Nd-2.5Dy-BAL.Fe-9.0Co-1.0B-0.8Al-0.6Cu-XTi(X=0.01、0.2、0.6、1.5)之組成後，以高頻率溶解，藉由於水冷銅鑄模具進行鑄造，即得各種組成之鑄塊。使此等鑄塊以布勞恩磨機進行粗粉碎，所得粗粉與作為潤滑劑之 0.05 質量 % 的月桂酸以 V 型混合機混合，進而在氮氣氣流中以噴射磨機處理，即得平均粒徑 5 μ m 左右之微粉。其後，將此等微粉填充於成型裝置之金屬模具

(13)

，在 15kOe 之磁場中進行配向，在垂直於磁場之方向以 1.2ton/cm^2 之壓力成型，使此等成型體在 10^{-4}Torr 以下之真空氣體環境中進行於 $1,000\sim 1,200^\circ\text{C}$ 2 小時之燒結，進而冷卻後，在 10^{-2}Torr 以下之真空氣體環境中於 500°C 進行 1 小時的熱處理，即得各種組成之永久磁鐵材料。還有，此等 R-Fe-B 系永久磁鐵材料中，碳、氧、氮含量分別為 $\text{C}=0.180\sim 0.208$ 質量%， $\text{O}=0.328\sim 0.398$ 質量%， $\text{N}=0.027\sim 0.041$ 質量%。

所得磁力特性之結果如表 2 所示。0.2% 及 0.6% 的 Ti 添加品在 $1,100\sim 1,130^\circ\text{C}$ 之 Br、iHc、方形比幾乎沒有改變，為良好者。最適燒結溫度寬度區域為 30°C 。

0.01%Ti 添加品，在本實施例之碳濃度為 $0.180\sim 0.208$ 質量%時，iHc 降低，方形性不良。

1.5%Ti 添加品，在 $1,100\sim 1,130^\circ\text{C}$ 之 Br、iHc、方形比幾乎沒有改變，為良好者。最適燒結溫度寬度區域雖為 30°C ，添加量過多之故，Br、iHc 同時與 0.2% 以及 0.6% 之 Ti 添加品比較，為較低之值。

[表 2]

實施例 2

Ti 量(wt%)	最適燒結溫度($^\circ\text{C}$)	Br(kG)	iHc(kOe)	方形比
0.01	1,100	12.75	9.2	0.846
0.2	$1,100\sim 1,130$	$12.98\sim 13.05$	$14.8\sim 15.6$	$0.969\sim 0.973$
0.6	$1,100\sim 1,130$	$12.94\sim 13.05$	$14.3\sim 14.9$	$0.964\sim 0.970$
1.5	$1,100\sim 1,130$	$12.64\sim 12.70$	$12.0\sim 12.8$	$0.962\sim 0.966$

(14)

[實施例 3]

使用碳濃度高之 Nd、Tb、電解鐵、Co、硼鐵合金、Al、Cu 及 Ti 作為起始原料，採用二合金法，以質量比計，母合金為 27.3Nd-BAL.Fe-0.5Co-1.0B-0.4Al-0.2Cu 之組成；以質量比計，助劑合金為 46.2Nd-17.0Tb-BAL.Fe-18.9Co-XTi(X=0.2、4.0、9.8、25)之組成。混合後之組成為 29.2Nd-1.7Tb-BAL.Fe-2.3Co-0.9B-0.4Al-0.2Cu-XTi(X=0.01、0.2、0.5、1.3)。藉由單滾筒急冷法製作母合金，在 $+0.5 \sim +2.0 \text{ kgf/cm}^2$ 之氬氣氣體環境中進行氫化處理，在 10^{-2} Torr 以下之真空中進行 $500^\circ\text{C} \times 3$ 小時半脫氫處理。又，助劑合金以高頻率溶解，藉由於水冷銅鑄模具進行鑄造，即得鑄塊。

其次，秤取母合金 90 質量%與助劑合金 10 質量%，添加 PVA 0.05 質量%作為潤滑劑，以 V 型混合機混合，進而在氮氣氣流中以噴射磨機處理，即得平均粒徑 $4 \mu\text{m}$ 左右之微粉。其後，將此等微粉填充於成型裝置之金屬模具，在 15kOe 之磁場中進行配向，在垂直於磁場之方向以 0.5 ton/cm^2 之壓力成型，使此等成型體在 10^{-4} Torr 之真空氣體環境中，自 $1,000$ 至 $1,200^\circ\text{C}$ 止以每 10°C 升溫一次進行 2 小時之燒結，進而冷卻後，在 10^{-2} Torr 之氬氣氣體環境中於 500°C 進行 1 小時之熱處理，即得各種組成之永久磁鐵材料。還有，此等 R-Fe-B 系永久磁鐵材料中，碳、氧、氮含量分別為 $\text{C}=0.248 \sim 0.268$ 質量%， $\text{O}=0.225 \sim 0.298$ 質量%， $\text{N}=0.029 \sim 0.040$ 質量%。

(15)

所得磁力特性之結果如表3所示。0.2%及0.5%的 Ti 添加品在1,060~1,090℃之 Br、iHc、方形比幾乎沒有改變，為良好者。最適燒結溫度寬度區域為30℃。

0.01%之 Ti 添加品，在本實施例之碳濃度為0.248~0.268質量%時，iHc降低，方形性不良。1.3%之 Ti 添加品，在1,060~1,090℃之 Br、iHc、方形比幾乎沒有改變，為良好者。最適燒結溫度寬度區域雖為30℃，添加量過多之故，Br、iHc同時與0.2%以及0.5%之 Ti 添加品比較，為較低之值。

[表 3]

實施例 3

Ti 量(wt%)	最適燒結溫度(℃)	Br(kG)	iHc(kOe)	方形比
0.01	1,060	13.49	9.2	0.813
0.2	1,060~1,090	13.70~13.83	14.7~15.4	0.970~0.976
0.5	1,060~1,090	13.69~13.80	14.5~15.1	0.968~0.975
1.3	1,060~1,090	13.50~13.58	12.2~12.9	0.960~0.965

[實施例 4]

使用碳濃度高之 Nd、Pr、Dy、電解鐵、Co、硼鐵合金、Al、Cu 及 Ti 作為啓始原料，與先前之實施例同樣的採用二合金法，以質量比計，母合金為26.8Nd-2.2Pr-BAL.Fe-0.5Co-1.0B-0.2Al之組成，以質量比計，助劑合金為37.4Nd-10.5Dy-BAL.Fe-26.0Co-0.8B-0.2Al-1.6Cu-

(16)

XTi(X=0、1.2、7.0、17.0)之組成。混合後之組成爲
27.9Nd-2.0Pr-1.1Dy-BAL.Fe-3.0Co-1.0B-0.2Al-0.2Cu-
XTi(X=0、0.1、0.7、1.7)。藉由單滾筒急冷法製作母合金
、助劑合金。僅使母合金在 $+0.5\sim+2.0\text{kgf/cm}^2$ 之氬氣氣體
環境中進行氫化處理，在 10^{-2}Torr 以下之真空中進行 500
 $^{\circ}\text{C}\times 3$ 小時之半脫氫處理，即得平均粒徑爲數百 μm 之粗粉
。又，助劑合金以布勞恩磨機進行粉碎，即得平均粒徑爲
數百 μm 之粗粉。

其次，秤取母合金90質量%與助劑合金10質量%，添
加0.1質量%之己酸作爲潤滑劑，以V型混合機混合，進
而在氮氣氣流中以噴射磨機處理，即得平均粒徑 $5\mu\text{m}$ 左右
之微粉。其後，將此等微粉填充於成型裝置之金屬模具，
在 20kOe 之磁場中進行配向，在垂直於磁場之方向以
 0.8ton/cm^2 之壓力成型，使此等成型體在 10^{-4}Torr 以下之
真空氣體環境中，自 $1,000$ 至 $1,200^{\circ}\text{C}$ 止以每 10°C 升溫一次
進行2小時之燒結；進而冷卻後，在 10^{-2}Torr 之氬氣氣體
環境中於 500°C 進行1小時之熱處理，即得各種組成之永久
磁鐵材料。還有，此等R-Fe-B系永久磁鐵材料中，碳、
氧、氮含量分別爲 $\text{C}=0.198\sim 0.222$ 質量%， $\text{O}=0.095\sim 0.138$
質量%， $\text{N}=0.069\sim 0.090$ 質量%。

所得磁力特性之結果如表4所示。0.1%及0.7%的Ti添
加品在 $1,070\sim 1,100^{\circ}\text{C}$ 之Br、iHc、方形比幾乎沒有改變，
爲良好者。最適燒結溫度寬度區域爲 30°C 。

0%之Ti添加品，在本實施例之碳濃度爲 $0.198\sim 0.222$

(17)

質量 % 時，iHc 降低，方形性不良。1.7% 之 Ti 添加品，在 1,070~1,100℃ 之 Br、iHc、方形比幾乎沒有改變，為良好者。最適燒結溫度寬度區域雖為 30℃，添加量過多之故，Br、iHc 同時與 0.1% 以及 0.7% 之 Ti 添加品比較，為較低之值。

[表 4]

實施例 4

Ti 量(wt%)	最適燒結溫度(℃)	Br(kG)	iHc(kOe)	方形比
0	1,070	12.98	0.5	0.095
0.1	1,070~1,100	13.89~14.01	11.9~12.5	0.971~0.975
0.7	1,070~1,100	13.78~13.92	12.0~12.6	0.969~0.975
1.7	1,070~1,100	13.46~13.53	10.1~10.5	0.961~0.967

就此等實施例 1~4 之各試料，以電子探針微分析 (EPMA) 觀測元素分佈圖時，在 Ti 量為本發明之適合範圍的 0.02~1.0 質量 % 之燒結體中，直徑為 5 μm 以下之 TiB 化合物、TiBCu 化合物及 TiC 化合物，以 50 μm 以下之間隔同樣的微細析出。

由此可知，藉由添加適量之 Ti，使燒結體中之 TiB 化合物、TiBCu 化合物及 TiC 化合物一樣的微細析出，可抑制異常粒子之成長、擴大最適燒結溫度寬度，在如此之高碳・低氧濃度中亦能獲得良好的磁力特性。

(18)

[實施例 5]

使用碳濃度高之 Nd、Pr、Dy、Tb、電解鐵、Co、硼鐵合金、Al、Cu 及 Zr 作為起始原料，進行 Zr 添加量之比較，以質量比計，配合為 26.7Nd-1.1Pr-1.3Dy-1.2Tb-BAL.Fe-3.6Co-1.1B-0.4Al-0.1Cu-XZr(X=0、0.1、0.6、1.3)之組成後，藉由雙滾筒急冷法而得合金。使所得合金在 $+1.0 \pm 0.2 \text{ kgf/cm}^2$ 氬氣氣體環境中進行氫化處理，在 10^{-2} Torr 以下之真空中進行 $700^\circ\text{C} \times 5$ 小時之脫氫處理。此時所得之合金係，藉由氫化・脫氫處理而成數百 μm 之粗粉。使所得粗粉與作為潤滑劑之 0.1 質量 % 的帕納樹多以 V 型混合機混合，進而在氮氣氣流中以噴射磨機進行微粉碎至平均粒徑 $5 \mu\text{m}$ 左右。其後，將此等微粉填充於成型裝置之金屬模具，在 20kOe 之磁場中進行配向，在垂直於磁場之方向以 1.2 ton/cm^2 之壓力成型，使此等成型體在 Ar 氣體環境中，於 $1,000^\circ\text{C} \sim 1,200^\circ\text{C}$ 進行 2 小時之燒結；進而冷卻後，在 Ar 氣體環境中於 500°C 進行 1 小時之熱處理，即得各種組成之永久磁鐵材料。還有，此等 R-Fe-B 系永久磁鐵材料，碳、氧、氮含量分別為 C=0.141~0.153 質量%，O=0.093~0.108 質量%，N=0.059~0.074 質量%。

所得磁力特性之結果如表 5 所示。0.1% 及 0.6% 的 Zr 添加品在 $1,050 \sim 1,080^\circ\text{C}$ 之 Br、iHc、方形比幾乎沒有改變，為良好者。最適燒結溫度範圍區域為 30°C 。

0% 之 Zr 添加品，在本實施例之碳濃度為 0.141~0.153 質量%時，iHc 為極低之值。1.3% 之 Zr 添加品，在 $1,050 \sim 1,080$

(19)

℃之 Br、iHc、方形比幾乎沒有改變，為良好者。最適燒結溫度寬度區域雖為 30℃，添加量過多之故，Br、iHc 同時為較低之值。

[表 5]

實施例 5

Zr 量(wt%)	最適燒結溫度(℃)	Br(kG)	iHc(kOe)	方形比
0	1,050	12.88	2.5	0.355
0.1	1,050~1,080	13.65~13.73	14.3~14.9	0.962~0.965
0.6	1,050~1,080	13.62~13.69	14.3~15.0	0.963~0.966
1.3	1,050~1,080	13.42~13.51	12.7~13.5	0.960~0.962

[實施例 6]

使用碳濃度高之 Nd、Dy、電解鐵、Co、硼鐵合金、Al、Cu 及鉛鐵合金作為起始原料，進行有無添加 Zr 之比較，以質量比計，配合為 28.7Nd-2.5Dy-BAL.Fe-1.8Co-1.0B-0.8Al-0.2Cu-XZr(X=0.01、0.07、0.7、1.4)之組成後，以高頻率溶解，藉由在水冷銅鑄模具進行鑄造，即得各種組成之鑄塊。將此等鑄塊以布勞恩磨機進行粗粉碎。使所得粗粉與作為潤滑劑之 0.07 質量%的烯烴以 V 型混合機混合，進而在氮氣氣流中以噴射磨機處理，即得平均粒徑 5 μm 左右之微粉。其後，將此等微粉填充於成型裝置之金屬模具，在 20kOe 之磁場中進行配向，在垂直於磁場之方向以 0.7 ton/cm² 之壓力成型，使此等成型體在 Ar 氣體環

(20)

境中於 1,000~1,200℃ 進行 2 小時之燒結；進而冷卻後，在 Ar 氣體環境中於 500℃ 進行 1 小時之熱處理，即得各種組成之永久磁鐵材料。還有，此等 R-Fe-B 系永久磁鐵材料中，碳、氧、氮含量分別為 $C=0.141\sim0.162$ 質量%， $O=0.248\sim0.271$ 質量%， $N=0.003\sim0.010$ 質量%。

所得磁力特性之結果如表 6 所示。0.07% 及 0.7% 的 Zr 添加品在 1,110~1,140℃ 之 Br、iHc、方形比幾乎沒有改變，為良好者。最適燒結溫度寬度區域為 30℃。

0.01% 之 Zr 添加品，在本實施例之高碳濃度、低氧濃度的情況，iHc 為極低之值，1.4% 之 Zr 添加品，在 1,110~1,140℃ 之 Br、iHc、方形比幾乎沒有改變，為良好者。最適燒結溫度寬度區域雖為 30℃，添加量過多之故，Br、iHc 同時為較低之值。

[表 6]

實施例 6

Zr 量(wt%)	最適燒結溫度(℃)	Br(kG)	iHc(kOe)	方形比
0.01	1,110	12.88	2.5	0.012
0.07	1,110~1,140	13.33~13.45	16.5~17.0	0.963~0.967
0.7	1,110~1,140	13.29~13.40	16.3~16.8	0.961~0.966
1.4	1,110~1,140	13.00~13.09	14.0~14.5	0.960~0.962

[實施例 7]

利用二合金法嘗試使本發明更高特性化。使用碳濃度

(21)

高之 Nd、Dy、電解鐵、Co、硼鐵合金、Al、Cu 及 Zr 作為啓始原料，以質量比計，母合金為 28.3Nd-BAL.Fe-0.9Co-1.2B-0.2Al-XZr(X=0、0.07、0.7、1.4)之組成；以質量比計，助劑合金為 34.0Nd-19.2Dy-BAL.Fe-24.3Co-0.2B-1.5Cu 之組成。混合後之組成為 28.9Nd-1.9Dy-BAL.Fe-3.3Co-1.1B-0.2Al-0.2Cu-XZr(X=0、0.06、0.6、1.3)。藉由單滾筒急冷法製作母合金，在 +0.5~+2.0 kgf/cm²之氬氣氣體環境中進行氫化處理，在 10⁻²Torr 以下之真空氣體環境中於 500℃ x3 小時之半脫氫處理。又，助劑合金係以高頻率溶解，藉由在水冷銅鑄模具進行鑄造而得鑄塊。

其次，秤取母合金 90 質量%與助劑合金 10 質量%，添加 0.05 質量%之硬脂酸作為潤滑劑，以 V 型混合機混合，進而在氮氣氣流中以噴射磨機處理，即得平均粒徑 4 μm 左右之微粉。其後，將此等微粉填充於成型裝置之金屬模具，在 15kOe 之磁場中進行配向，在垂直於磁場之方向以 0.5ton/cm²之壓力成型，使此等成型體在 10⁻⁴Torr 以下之真空氣體環境中，自 1,000 至 1,200℃ 止以每 10℃ 升溫一次進行 2 小時之燒結，進而冷卻後，在 10⁻²Torr 以下之 Ar 氣體環境中於 500℃ 進行 1 小時之熱處理，即得各種組成之永久磁鐵材料。還有，此等 R-Fe-B 系永久磁鐵材料中，碳、氧、氮含量分別為 C=0.203~0.217 質量%，O=0.125~0.158 質量%，N=0.021~0.038 質量%。

所得磁力特性之結果如表 7 所示。0.06% 及 0.6% 的 Zr

(22)

添加品在 1,060~1,090℃ 之 Br、iHc、方形比幾乎沒有改變，為良好者。最適燒結溫度寬度區域為 30℃。

0%之 Zr 添加品，在本實施例之碳濃度為 0.203~0.217 質量 % 時，iHc 為極低之值。1.3%之 Zr 添加品在 1,060~1,090℃ 之 Br、iHc、方形比幾乎沒有改變，為良好者。最適燒結溫度寬度區域雖 30℃，添加量過多之故，Br、iHc 同時與 0.06% 以及 0.6% 之 Zr 添加品比較，為較低之值。

[表 7]

實施例 7

混合後之 Zr 量(wt%)	最適燒結溫度(℃)	Br(kG)	iHc(kOe)	方形比
0	1,060	12.99	0.9	0.095
0.06	1,060~1,090	13.75~13.83	12.0~12.8	0.972~0.979
0.6	1,060~1,090	13.74~13.84	11.8~12.5	0.971~0.976
1.3	1,060~1,090	13.54~13.62	10.5~11.2	0.963~0.969

[實施例 8]

使用 Nd、Dy、電解鐵、Co、硼鐵合金、Al、Cu 及 Zr 作為啓始原料，與先前之實施例同樣的採用二合金法。以質量比計，母合金為 27.0Nd-1.3Dy-BAL.Fe-1.8Co-1.0B-0.2Al-0.1Cu 之組成；以質量比計，助劑合金為 25.1Nd-28.3Dy-BAL.Fe-23.9Co-XZr(X=0.1、1.0、5.0、

(23)

11.0) 之組成。混合後之組成爲 26.8Nd-4.0Dy-BAL.Fe-4.0Co-0.9B-0.2Al-0.1Cu-XZr($X=0.01$ 、0.1、0.5、1.1)。藉由單滾筒急冷法製作母合金、助劑合金，在 $+0.5\sim+1.0\text{kgf/cm}^2$ 之氬氣氣體環境中進行氫化處理，在 10^{-2}Torr 以下之真空中進行 $500^\circ\text{C}\times 4$ 小時之半脫氫處理。即得平均粒徑爲數百 μm 之粗粉。

其次，秤取母合金 90 質量%與助劑合金 10 質量%，添加 0.15 質量%之月桂酸作爲潤滑劑，以 V 型混合機混合，進而在氮氣氣流中以噴射磨機處理，即得平均粒徑 $5\mu\text{m}$ 左右之微粉。其後，將此等微粉填充於成型裝置之金屬模具，在 16kOe 之磁場中進行配向，在垂直於磁場之方向以 0.6ton/cm^2 之壓力成型，使此等成型體在 10^{-4}Torr 以下之真空氣體環境中，自 $1,000$ 至 $1,200^\circ\text{C}$ 止以每 10°C 升溫一次進行 2 小時之燒結，進而冷卻後，在 Ar 氣體環境中於 500°C 進行 1 小時之熱處理，即得各種組成之永久磁鐵材料。還有，此等 R-Fe-B 系永久磁鐵材料中，碳、氧、氮含量分別爲 $\text{C}=0.101\sim 0.132$ 質量%， $\text{O}=0.065\sim 0.110$ 質量%， $\text{N}=0.015\sim 0.028$ 質量%。

所得磁力特性之結果如表 8 所示。0.1% 及 0.5% 的 Zr 添加品在 $1,070\sim 1,100^\circ\text{C}$ 之 Br 、 $i\text{Hc}$ 、方形比幾乎沒有改變，爲良好者。最適燒結溫度寬度區域爲 30°C 。

0.01% 之 Zr 添加品，在 $1,070^\circ\text{C}$ 燒結時雖 Br 、 $i\text{Hc}$ 、方形比良好，但與 0.1% 及 0.5% 之 Zr 添加品比較，最適燒結溫度寬度區域狹窄，1.1% 之 Zr 添加品，在 $1,070\sim 1,100^\circ\text{C}$

(24)

之 Br、iHc、方形比幾乎沒有改變，為良好者。最適燒結溫度寬度區域雖為 30℃，添加量過多之故，Br、iHc 同時與 0.1% 以及 0.5% 之 Zr 添加品比較，為較低之值。

[表 8]

實施例 8

混合後之 Zr 量(wt%)	最適燒結溫度(℃)	Br(kG)	iHc(kOe)	方形比
0.01	1,070	13.00	16.5	0.965
0.1	1,070~1,100	12.99~13.12	16.2~16.8	0.970~0.979
0.5	1,070~1,100	12.96~13.05	16.0~16.5	0.971~0.976
1.1	1,070~1,100	12.88~12.98	14.0~14.4	0.969~0.973

就此等實施例 5~8 之各試料，以電子探針微分析 (EMPA) 觀測元素分佈圖時，在 Zr 量為本發明之適合範圍的 0.02~1.0 質量 % 之燒結體中，直徑為 5 μm 以下之 ZrB 化合物、ZrBCu 化合物及 ZrC 化合物，以 50 μm 以下之間隔同樣的微細析出。

由此可知，藉由添加適量之 Zr，使燒結體中之 ZrB 化合物、ZrBCu 化合物及 ZrC 化合物一樣的微細析出，可抑制異常粒子之成長，擴大最適燒結溫度寬度，在如此之高碳・低氧濃度中亦能獲得良好的磁力特性。

[實施例 9]

(25)

使用 Nd、Pr、Dy、電解鐵、Co、硼鐵合金、Al、Cu 及 Hf 作為起始原料，以質量比計，配合為 26.7Nd-2.2Pr-2.5Dy-BAL.Fe-2.7Co-1.2B-0.4Al-0.3Cu-XHf(X=0、0.2、0.5、1.4)之組成後，藉由單滾筒急冷法而得合金。使所得合金在 $+1.0 \pm 0.3 \text{ kgf/cm}^2$ 氬氣氣體環境中進行氫化處理，在 10^{-2} Torr 以下之真空中進行 $400^\circ\text{C} \times 5$ 小時之脫氫處理。此時所得之合金係，藉由氫化・脫氫處理而成數百 μm 之粗粉。使所得粗粉與作為潤滑劑之 0.1 質量%的己酸以 V 型混合機混合，進而在氮氣氣流中以噴射磨機進行微粉碎至平均粒徑 $6 \mu\text{m}$ 左右。其後，將此等微粉填充於成型裝置之金屬模具，在 20kOe 之磁場中進行配向，在垂直於磁場之方向以 1.5 ton/cm^2 之壓力成型，使此等成型體在 Ar 氣體環境中於 $1,000^\circ\text{C} \sim 1,200^\circ\text{C}$ 進行 2 小時之燒結；進而冷卻後，在 Ar 氣體環境中於 500°C 進行 1 小時之熱處理，即得各種組成之永久磁鐵材料。還有，此等 R-Fe-B 系永久磁鐵材料中，碳、氧、氮含量分別為 $\text{C}=0.111 \sim 0.123$ 質量%， $\text{O}=0.195 \sim 0.251$ 質量%， $\text{N}=0.009 \sim 0.017$ 質量%。

所得磁力特性之結果如表 9 所示。0.2% 及 0.5% 的 Hf 添加品在 $1,020 \sim 1,050^\circ\text{C}$ 之 Br、iHc、方形比幾乎沒有改變，為良好者。最適燒結溫度寬度區域為 30°C 。

0% 之 Hf 添加品，在本實施例之碳濃度為 $0.111 \sim 0.123$ 質量%時，iHc 降低、方形性不良。1.4% 之 Hf 添加品，在 $1,020 \sim 1,050^\circ\text{C}$ 之 Br、iHc、方形比幾乎沒有改變，為良好者。最適燒結溫度寬度區域雖為 30°C ，添加量過多之故，

(26)

Br、iHc 同時與 0.2% 及 0.5% 之 Hf 添加品比較，為較低之值。

[表 9]

實施例 9

Hf 量(wt%)	最適燒結溫度(°C)	Br(kG)	iHc(kOe)	方形比
0	1,020	12.56	0.8	0.023
0.2	1,020~1,050	13.42~13.56	12.9~13.6	0.965~0.970
0.5	1,020~1,050	13.40~13.52	12.6~13.3	0.966~0.972
1.4	1,020~1,050	13.36~13.49	11.3~11.6	0.966~0.969

[實施例 10]

使用碳濃度高之 Nd、電解鐵、Co、硼鐵合金、Al、Cu 及 Hf 作為起始原料，進行 Hf 添加量之檢討，以質量比計，配合為 31.1Nd-BAL.Fe-3.6Co-1.1B-0.6Al-0.3Cu-XHf(X=0.01、0.4、0.8、1.5)之組成後，以高頻率溶解，藉由於水冷銅鑄模具進行鑄造，即得各種組成之鑄塊。使此等鑄塊以布勞恩磨機進行粗粉碎，所得粗粉與作為潤滑劑之 0.05 質量%的油酸以 V 型混合機混合，進而在氮氣氣流中以噴射磨機處理，即得平均粒徑 $5\mu\text{m}$ 左右之微粉。其後，將此等微粉填充於成型裝置之金屬模具，在 12kOe 之磁場中配向，在垂直於磁場之方向以 $0.3\text{ton}/\text{cm}^2$ 之壓力成型，使此等成型體在 10^{-4}Torr 以下之真空氣體環境中於 $1,000\sim 1,200^\circ\text{C}$ 進行 2 小時之燒結，進而冷卻後，在 10^{-4}

(27)

2Torr 以下之真空氣體環境中於 500°C 進行 1 小時的熱處理，即得各種組成之永久磁鐵材料。還有，此等 R-Fe-B 系永久磁鐵材料中，碳、氧、氮含量分別為 $\text{C}=0.180\sim0.188$ 質量%， $\text{O}=0.068\sim0.088$ 質量%， $\text{N}=0.062\sim0.076$ 質量%。

所得磁力特性之結果如表 10 所示。0.4% 及 0.8% 的 Hf 添加品，在 $1,050\sim1,080^{\circ}\text{C}$ 之 Br、iHc、方形比幾乎沒有改變，為良好者。最適燒結溫度寬度區域為 30°C 。

0.01% 之 Hf 添加品，在 $1,050^{\circ}\text{C}$ 燒結時雖 Br、iHc、方形比良好，但與 0.4% 及 0.8% 之 Hf 添加品比較，最適燒結溫度寬度區域狹窄。1.5% 之 Hf 添加品，在 $1,050\sim1,080^{\circ}\text{C}$ 之 Br、iHc、方形比幾乎沒有改變，為良好者。最適燒結溫度寬度區域雖為 30°C ，添加量過多之故，Br、iHc 同時與 0.4% 及 0.8% 之 Hf 添加品比較，為較低之值。

[表 10]

實施例 10

Hf 量(wt%)	最適燒結溫度($^{\circ}\text{C}$)	Br(kG)	iHc(kOe)	方形比
0.01	1,050	14.33	11.5	0.967
0.4	$1,050\sim1,080$	$14.35\sim14.46$	$11.2\sim11.8$	$0.965\sim0.969$
0.8	$1,050\sim1,080$	$14.29\sim14.39$	$11.0\sim11.6$	$0.964\sim0.968$
1.5	$1,050\sim1,080$	$14.10\sim14.19$	$10.0\sim10.8$	$0.960\sim0.966$

[實施例 11]

利用二合金法嘗試使本發明更高特性化。使用碳濃度

(28)

高之 Nd、Dy、電解鐵、Co、硼鐵合金、Al、Cu 及 Hf 作為啓始原料，以質量比計，母合金為 27.4Nd-BAL.Fe-0.3Co-1.1B-0.4Al-0.2Cu 之組成；以質量比計，助劑合金為 33.8Nd-19.0Dy-BAL.Fe-24.1Co-XHf(X=0.1、2.1、7.9、15)之組成。混合後之組成為 28.0Nd-1.9Dy-BAL.Fe-2.7Co-1.0B-0.4Al-0.2Cu-XHf(X=0.01、0.2、0.8、1.5)。藉由單滾筒急冷法製作母合金，在 $+0.5 \sim +2.0 \text{ kgf/cm}^2$ 之氫氣氣體環境中進行氫化處理，在 10^{-2} Torr 以下之真空中進行 $600^\circ\text{C} \times 3$ 小時之半脫氫處理。又，助劑合金係以高頻率溶解，藉由在水冷銅鑄模具進行鑄造而得鑄塊。

其次，秤取母合金 90 質量%與助劑合金 10 質量%，添加 0.05 質量%之月桂酸丁酯作為潤滑劑，以 V 型混合機混合，進而在氮氣氣流中以噴射磨機處理，即得平均粒徑 $5 \mu\text{m}$ 左右之微粉。其後，將此等微粉填充於成型裝置之金屬模具，在 15kOe 之磁場中進行配向，在垂直於磁場之方向以 0.3 ton/cm^2 之壓力成型，使此等成型體在 10^{-4} Torr 以下之真空氣體環境中，自 $1,000^\circ\text{C}$ 至 $1,200^\circ\text{C}$ 止以每 10°C 升溫一次進行 2 小時之燒結，進而冷卻後，在 10^{-2} Torr 以下之 Ar 氣體環境中於 500°C 進行 1 小時之熱處理，即得各種組成之永久磁鐵材料。還有，此等 R-Fe-B 系永久磁鐵材料中，碳、氧、氮含量分別為 C=0.283~0.297 質量%，O=0.095~0.108 質量%，N=0.025~0.044 質量%。

所得磁力特性之結果如表 117 所示。0.2% 及 0.8% 的 Hf 添加品在 $1,120 \sim 1,150^\circ\text{C}$ 之 Br、iHc、方形比幾乎沒有改變

(29)

，為良好者。最適燒結溫度寬度區域為30℃。

0.01%之 Hf 添加品，在1,120℃燒結時雖 Br、iHc、方形比良好，但與0.2%及0.8%之 Hf 添加品比較，最適燒結溫度寬度區域狹窄，1.5%之 Hf 添加品，在1,120~1,150℃之 Br、iHc、方形比幾乎沒有改變，為良好者。最適燒結溫度寬度區域雖為30℃，添加量過多之故，Br、iHc 同時與0.2%以及0.8%之 Hf 添加品比較，為較低之值。

[表 11]

實施例 11

混合後之 Hf 量(wt%)	最適燒結溫度(℃)	Br(kG)	iHc(kOe)	方形比
0.01	1,120	13.91	12.1	0.962
0.2	1,120~1,150	13.90~14.03	12.0~12.7	0.973~0.979
0.8	1,120~1,150	13.89~14.01	11.9~12.5	0.971~0.977
1.5	1,120~1,150	13.78~12.85	10.6~11.2	0.963~0.970

[實施例 12]

使用 Nd、Tb、Dy、電解鐵、Co、硼鐵合金、Al、Cu 及 Hf 作為啓始原料，採用與先前之實施例同樣的二合金。以質量比計，母合金為 26.0Nd-2.5Dy-BAL.Fe-1.4Co-1.0B-0.8Al-0.2Cu-XHf(X=0、0.06、0.6、1.7)之組成；以質量比計，助劑合金為 40.8Nd-18.0Tb-BAL.Fe-20.0Co-0.1B-0.3Al 之組成。混合後之組成為 27.5Nd-2.3Dy-1.8Tb-

(30)

BAL.Fe-3.2Co-0.9B-0.8Al-0.2Cu-XHf(X=0、0.05、0.5、1.5)。藉由單滾筒急冷法製作母合金、助劑合金，在 $+0.5\sim+1.0\text{kgf/cm}^2$ 之氬氣氣體環境中進行氫化處理，在 10^{-2}Torr 以下之真空中進行 $500^\circ\text{C}\times 2$ 小時半脫氫處理，即得平均粒徑為數百 μm 之粗粉。

其次，秤取母合金90質量%與助劑合金10質量%，添加0.1質量%之辛酸作為潤滑劑，以V型混合機混合，進而在氮氣氣流中以噴射磨機處理，即得平均粒徑 $5\mu\text{m}$ 左右之微粉。其後，將此等微粉填充於成型裝置之金屬模具，在 25kOe 之磁場中進行配向，在垂直於磁場之方向以 0.5ton/cm^2 之壓力成型，使此等成型體在 10^{-4}Torr 以下之真空氣體環境中，自 $1,000$ 至 $1,200^\circ\text{C}$ 止以每 10°C 升溫一次進行2小時之燒結，進而冷卻後，在Ar氣體環境中於 500°C 進行1小時之熱處理，即得各種組成之永久磁鐵材料。還有，此等R-Fe-B系永久磁鐵材料中，碳、氧、氮含量分別為 $\text{C}=0.102\sim 0.128$ 質量%， $\text{O}=0.105\sim 0.148$ 質量%， $\text{N}=0.025\sim 0.032$ 質量%。

所得磁力特性之結果如表12所示。0.05%及0.5%的Hf添加品在 $1,160\sim 1,190^\circ\text{C}$ 之 B_r 、 iH_c 、方形比幾乎沒有改變，為良好者。最適燒結溫度寬度區域為 30°C 。

0%之Hf添加品，在 $1,160^\circ\text{C}$ 燒結時雖 B_r 、 iH_c 、方形比良好，但與0.05%及0.5%之Hf添加品比較，最適燒結溫度寬度區域狹窄。1.5%之Hf添加品，在 $1,160\sim 1,190^\circ\text{C}$ 之 B_r 、 iH_c 、方形比幾乎沒有改變，為良好者。最適燒結

(31)

溫度寬度區域雖為 30°C ，添加量過多之故，Br、iHc 同時與 0.05 及 0.5 % 之 Hf 添加品比較，為較低之值。

[表 12]

實施例 12

混合後之 Hf 量(wt%)	最適燒結溫度($^{\circ}\text{C}$)	Br(kG)	iHc(kOe)	方形比
0	1,160	12.52	0.3	0.045
0.05	1,160~1,190	12.88~12.98	20.1~21.0	0.970~0.976
0.5	1,160~1,190	12.82~12.90	19.9~20.8	0.971~0.977
1.5	1,160~1,190	12.71~12.79	18.5~19.1	0.966~0.973

就此等實施例 9~12 之各試料，以電子探針微分析 (EMPA) 觀測元素分佈圖時，在 Hf 量為本發明之適合範圍的 0.02~1.0 質量 % 之燒結體中，直徑為 $5\mu\text{m}$ 以下之 HfB 化合物、HfBCu 化合物及 HfC 化合物，以 $50\mu\text{m}$ 以下之間隔同樣的微細析出。

由此可知，藉由添加適量之 HF，使燒結體中之 HfB 化合物、HfBCu 化合物及 HfC 化合物一樣的微細析出，可抑制異常粒子之成長、擴大最適燒結溫度寬度，在如此之高碳・低氧濃度中亦能獲良好的磁力特性。

[表 13]

	Ti或Zr或Hf (%)	$R_2Fe_{14}B_1$ (%)	硼化物+碳化物+氧化物	異常粒子(%)
實施例1(Ti)	0	88.8	4.1	4.5
	0.04	90.1	2.2	1.5
	0.4	90.2	2.3	1.3
	1.4	90.0	2.1	1.4
實施例2(Ti)	0.01	90.9	3.9	4.8
	0.2	93.1	2.6	0.7
	0.6	93.0	2.7	0.9
	1.5	93.2	2.5	0.8
實施例3(Ti)	0.01	89.9	4.5	5.1
	0.2	94.3	2.2	0.5
	0.5	94.2	2.3	0.4
	1.3	94.0	2.1	0.3
實施例4(Ti)	0	89.2	3.2	6.8
	0.1	92.5	0.5	0.6
	0.7	92.4	0.4	0.5
	1.7	92.3	0.3	0.4
實施例5(Zr)	0	92.0	3.5	4.2
	0.1	96.2	2.0	1.2
	0.6	96.0	1.8	1.1
	1.3	95.8	1.7	1.0
實施例6(Zr)	0.01	88.9	3.8	4.5
	0.07	94.0	1.2	0.9
	0.7	93.8	1.3	1.0
	1.4	93.7	1.4	0.8
實施例7(Zr)	0	92.9	2.9	2.9
	0.06	95.0	1.0	0.9
	0.6	95.0	1.1	0.8
	1.3	94.6	1.2	0.7
實施例8(Zr)	0.01	94.1	2.8	2.8
	0.1	94.7	0.7	0.9
	0.5	94.6	0.8	1.0
	1.1	94.0	0.7	0.8
實施例9(Hf)	0	84.0	6.2	7.8
	0.2	93.6	2.2	1.8
	0.5	93.4	2.1	1.7
	1.4	93.5	2.0	1.9
實施例10(Hf)	0.01	94.8	2.5	1.9
	0.4	95.3	1.6	0.5
	0.8	95.0	1.5	0.4
	1.5	94.6	1.4	0.3
實施例11(Hf)	0.01	95.5	2.8	1.3
	0.2	98.4	2.4	0.8
	0.8	98.4	2.5	0.7
	1.5	98.1	2.3	0.9
實施例12(Hf)	0	88.2	3.5	6.8
	0.05	95.3	2.4	0.2
	0.5	95.2	2.3	0
	1.5	95.1	2.2	0.1

五、中文發明摘要

發明之名稱：釹-鐵-硼系稀土類永久磁鐵材料

本發明提供一種釹-鐵-硼系稀土類永久磁鐵材料，其特徵為在 $R-Fe-Co-B-Al-Cu$ (式中， R 為 Nd 、 Pr 、 Dy 、 Tb 、 Ho 中之一種或兩種以上、且含有 15~33 質量%之 Nd) 系稀土類永久磁鐵材料中， $M-B$ 系化合物、 $M-B-Cu$ 系化合物、 $M-C$ 系化合物 (M 為 Ti 、 Zr 、 Hf 中之一種或兩種以上) 之中的至少兩種，與 R 氧化物析出於合金組織中，且其析出化合物之平均粒徑為 $5\mu m$ 以下，在合金組織中鄰結析出之化合物間的最大間隔，為 $50\mu m$ 以下之分散而析出者。

依本發明之釹-鐵-硼系稀土類永久磁鐵材料，藉由該 $M-B$ 系化合物、 $M-B-Cu$ 系化合物、 $M-C$ 系化合物之 2 種以上與 R 氧化物之微細析出，可抑制異常粒子之成長，擴大最適燒結溫度之範圍，在高碳、低氧濃度中亦具有良好之磁力特性。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

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：無

92年2月2日修(正)正替換頁

十、申請專利範圍

第 94146793 號 專利 申請 案

中文 申請 專利 範圍 修正 本

民國 97 年 01 月 05 日修(更)正替換頁

1. 一種釹 - 鐵 - 硼系稀土類永久磁鐵材料，其特徵為在 $R-Fe-Co-B-Al-Cu$ (式中， R 為 Nd 、 Pr 、 Dy 、 Tb 、 Ho 中之一種或兩種以上、且含有 15~33 質量 % 之 Nd) 系稀土類永久磁鐵材料中， $M-B$ 系化合物、 $M-B-Cu$ 系化合物、 $M-C$ 系化合物 (M 為 Ti 、 Zr 、 Hf 中之一種或兩種以上) 之中之至少兩種，與 R 氧化物析出於合金組織中，且其析出化合物之平均粒徑為 $5\mu m$ 以下，在合金組織中鄰結析出之化合物間之最大間隔，為 $50\mu m$ 以下之分散而析出者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之釹 - 鐵 - 硼系稀土類永久磁鐵材料，其中主相成份之 $R_2Fe_{14}B_1$ 相的存在容量比例為 89~99%，稀土類或稀土類與過渡金屬之硼化物與碳化物及氧化物之合計存在容量比例為 0.1~3%。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之釹 - 鐵 - 硼系稀土類永久磁鐵材料，其中粒徑 $50\mu m$ 以上之 $R_2Fe_{14}B_1$ 相之巨大異常成長粒子，相對於金屬組織全體之存在容量比例，為 3% 以下。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之釹 - 鐵 - 硼系稀土類永久磁鐵材料，其中磁力特性以 Br 計為 12.5kG 以上、保磁力 iH_c 為 10kOe 以上、方形比 $4 \times (BH)_{max} / Br^2$ 為 0.95 以上。

5.如申請專利範圍第 1 或 2 項之釹-鐵-硼系稀土類永久磁鐵材料，其中 Nd-Fe-B 系磁鐵合金係由，以質量百分率計，R 27~33%(但，R 爲 Nd、Pr、Dy、Tb、Ho 中之一種或兩種以上、且含有 15~33%之 Nd)，Co 0.1~10%，B 0.8~1.5%，Al 0.05~1.0%，Cu 0.02~1.0%，選自 Ti、Zr 及 Hf 之元素 0.02~1.0%，C 超過 0.1%、0.3% 以下，O 0.04~0.4%，N 0.002~0.1%，以及其餘部份 Fe 及不可避免之雜質所成。