(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월01일
(11) 등록번호 10-1196497
(24) 등록일자 2012년10월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01F 1/08 (2006.01) *H01F 1/053* (2006.01)
H01F 41/02 (2006.01) *H01F 7/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7007201
(22) 출원일자(국제) 2011년03월28일
심사청구일자 2012년03월20일
(85) 번역문제출일자 2012년03월20일
(65) 공개번호 10-2012-0049359
(43) 공개일자 2012년05월16일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/057574
(87) 국제공개번호 WO 2011/125593
국제공개일자 2011년10월13일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-084094 2010년03월31일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2009259956 A
전체 청구항 수 : 총 3 항

(73) 특허권자
닛토덴코 가부시키가이샤
일본국 오사카후 이바라키시 시모호츠미 1-1-2
(72) 발명자
오제끼 이즈미
일본 5678680 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2 닛토덴코 가부시키가이샤 내
구메 가쯔야
일본 5678680 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2 닛토덴코 가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이중희, 장수길

심사관 : 송호근

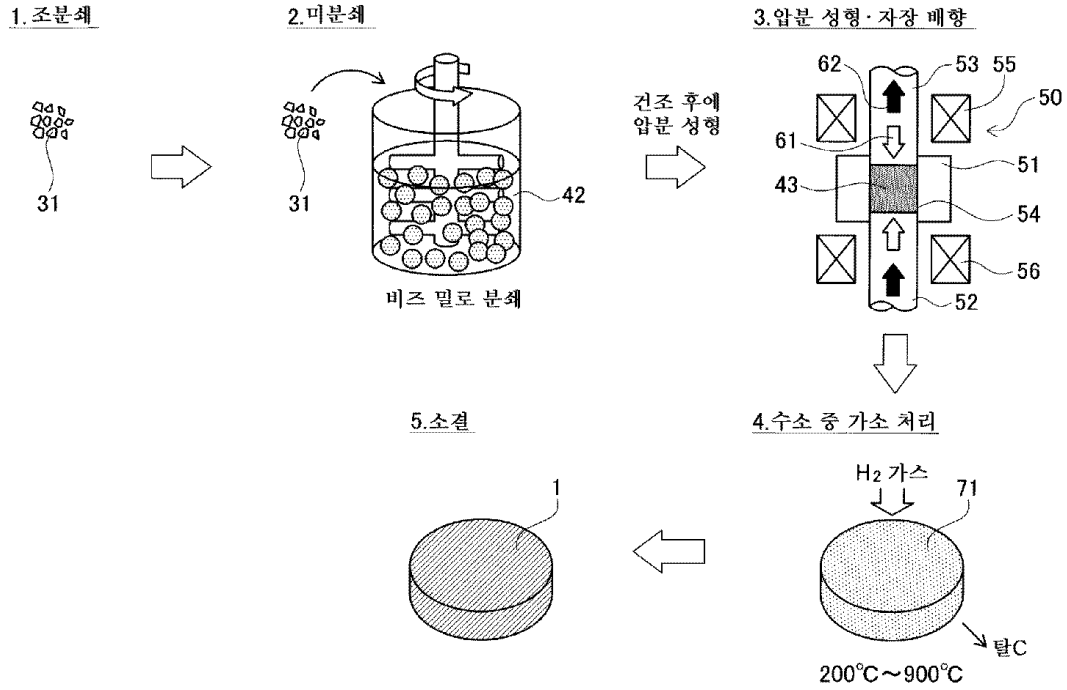
(54) 발명의 명칭 **영구 자석 및 영구 자석의 제조 방법**

(57) 요 약

습식 분쇄를 사용한 경우이더라도, 소결 전에 자석 입자가 함유하는 탄소량을 미리 저감시킬 수 있고, 소결 후의 자석의 주상과 입계상 사이에 공극을 발생시키지 않고, 또한 자석 전체를 치밀하게 소결하는 것이 가능하게 된 영구 자석 및 영구 자석의 제조 방법을 제공한다.

조분쇄된 자석 분말을 유기 용매 중에서 비즈 밀에 의해 분쇄하고, 그 후, 압분 성형한 성형체를 수소 분위기에서 200℃ 내지 900℃에서 수시간 유지함으로써 수소 중 가소 처리를 행한다. 계속해서, 소성을 행함으로써 영구 자석(1)을 제조한다.

대 표 도



(72) 발명자

히라노 게이스께

일본 5678680 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2 닛토덴코 가부시키가이샤 내

오무레 도모히로

일본 5678680 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2 닛토덴코 가부시키가이샤 내

다이하꾸 게이스께

일본 5678680 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2 닛토덴코 가부시키가이샤 내

오자끼 다까시

일본 5678680 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2 닛토덴코 가부시키가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

자석 원료를 유기 용매 중에서 습식 분쇄하여 자석 분말을 얻는 공정과,

상기 자석 분말을 수소 분위기에서 가소하여 가소체를 얻는 공정과,

진공 분위기에서 상기 가소체를 200℃ 내지 600℃의 온도로 가열한 상태에서 유지함으로써, 상기 가소체의 활성도를 저하시키는 공정과,

활성도가 저하된 상기 가소체를 성형함으로써 성형체를 형성하는 공정과,

상기 성형체를 소결하는 공정

에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 영구 자석.

청구항 2

제1항에 있어서, 소결 후에 잔존하는 탄소량이 0.1wt% 이하인 것을 특징으로 하는 영구 자석.

청구항 3

자석 원료를 유기 용매 중에서 습식 분쇄하여 자석 분말을 얻는 공정과,

상기 자석 분말을 수소 분위기에서 가소하여 가소체를 얻는 공정과,

진공 분위기에서 상기 가소체를 200℃ 내지 600℃의 온도로 가열한 상태에서 유지함으로써, 상기 가소체의 활성도를 저하시키는 공정과,

활성도가 저하된 상기 가소체를 성형함으로써 성형체를 형성하는 공정과,

상기 성형체를 소결하는 공정

을 갖는 것을 특징으로 하는 영구 자석의 제조 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 영구 자석 및 영구 자석의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 들어, 하이브리드카나 하드디스크 드라이브 등에 사용되는 영구 자석 모터에서는 소형 경량화, 고출력화, 고효율화가 요구되고 있다. 그리고, 상기 영구 자석 모터에 있어서 소형 경량화, 고출력화, 고효율화를 실현하는데 있어서, 영구 자석 모터에 매설되는 영구 자석에 대해서 더욱 자기 특성의 향상이 요구되고 있다. 또한, 영구 자석으로서는 페라이트 자석, Sm-Co계 자석, Nd-Fe-B계 자석, $Sm_2Fe_{17}N_x$계 자석 등이 있는데, 특히 잔류 자속 밀도가 높은 Nd-Fe-B계 자석이 영구 자석 모터용의 영구 자석으로서 사용된다.

[0003] 여기서, 영구 자석의 제조 방법으로서는, 일반적으로 분말 소결법이 사용된다. 여기서, 분말 소결법은 우선 원재료를 조분쇄하고, 제트 밀(건식 분쇄)이나 습식 비즈 밀(습식 분쇄)에 의해 미분쇄한 자석 분말을 제조한다. 그 후, 그 자석 분말을 틀에 넣고, 외부로부터 자장을 인가하면서 원하는 형상으로 프레스 성형한다. 그리고,

원하는 형상으로 성형된 고형상의 자석 분말을 소정 온도(예를 들어 Nd-Fe-B계 자석에서는 800℃ 내지 1150℃)에서 소결함으로써 제조한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제3298219호 공보(제4 페이지, 제5 페이지)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 또한, 영구 자석의 자기 특성은, 자석의 자기 특성이 단자구(單磁區) 미립자 이론에 의해 유도되기 때문에, 소결체의 결정립 직경을 미소하게 하면 자기 성능이 기본적으로 향상되는 것이 알려져 있다. 그리고, 소결체의 결정립 직경을 미소하게 하기 위해서는, 소결 전의 자석 원료의 입경도 미소하게 할 필요가 있다.

[0006] 여기서, 자석 원료를 분쇄할 때에 사용되는 분쇄 방법의 하나인 습식 비즈 밀 분쇄는, 용기 중에 비즈(미디어)를 충전하여 회전시키고, 원료를 용매에 혼입한 슬러리를 첨가하여, 원료를 갈아 으깨서 분쇄하는 방법이다. 그리고, 습식 비즈 밀 분쇄를 행함으로써 자석 원료를 미소한 입경 범위(예를 들어 0.1㎛ 내지 5.0㎛)까지 분쇄하는 것이 가능하게 된다.

[0007] 그러나, 상기 습식 비즈 밀 분쇄와 같은 습식 분쇄에서는, 자석 원료를 혼입하는 용매로서 톨루엔, 시클로헥산, 아세트산에틸, 메탄올 등의 유기 용매가 사용된다. 따라서, 분쇄 후에 진공 건조 등을 행함으로써 유기 용매를 휘발시켰다고 해도 C 함유물이 자석 내에 잔류하게 된다. 그리고, Nd과 탄소의 반응성이 매우 높기 때문에, 소결 공정에 있어서 고온까지 C 함유물이 남으면 카바이드를 형성한다. 그 결과, 형성된 카바이드에 의해 소결 후의 자석의 주상과 입계상 사이에 공극이 발생하여 자석 전체를 치밀하게 소결할 수 없어 자기 성능이 현저하게 저하하는 문제가 있었다. 또한, 공극이 발생하지 않은 경우에도, 형성된 카바이드에 의해 소결 후의 자석의 주상 내에 αFe가 석출되어 자석 특성을 크게 저하시키는 문제가 있었다.

[0008] 본 발명은 상기 종래에 있어서의 문제점을 해소하기 위하여 이루어진 것으로서, 습식 분쇄에 있어서 유기 용매가 혼입된 자석 분말을 소결 전에 수소 분위기에서 가소(假燒)함으로써 자석 입자가 함유하는 탄소량을 미리 저감시킬 수 있고, 그 결과, 소결 후의 자석의 주상과 입계상 사이에 공극을 발생시키지 않고, 또한 자석 전체를 치밀하게 소결하는 것이 가능하게 된 영구 자석 및 영구 자석의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 따른 영구 자석은 자석 원료를 유기 용매 중에서 습식 분쇄하여 자석 분말을 얻는 공정과, 상기 자석 분말을 성형함으로써 성형체를 형성하는 공정과, 상기 성형체를 수소 분위기에서 가소하여 가소체를 얻는 공정과, 상기 가소체를 소결하는 공정에 의해 제조되는 것을 특징으로 한다.

[0010] 또한, 본 발명에 따른 영구 자석은 자석 원료를 유기 용매 중에서 습식 분쇄하여 자석 분말을 얻는 공정과, 상기 자석 분말을 수소 분위기에서 가소하여 가소체를 얻는 공정과, 상기 가소체를 성형함으로써 성형체를 형성하는 공정과, 상기 성형체를 소결하는 공정에 의해 제조되는 것을 특징으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명에 따른 영구 자석은 소결 후에 잔존하는 탄소량이 0.1wt% 이하인 것을 특징으로 한다.

[0012] 또한, 본 발명에 따른 영구 자석의 제조 방법은 자석 원료를 유기 용매 중에서 습식 분쇄하여 자석 분말을 얻는 공정과, 상기 자석 분말을 성형함으로써 성형체를 형성하는 공정과, 상기 성형체를 수소 분위기에서 가소하여 가소체를 얻는 공정과, 상기 가소체를 소결하는 공정을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0013] 또한, 본 발명에 따른 영구 자석의 제조 방법은 자석 원료를 유기 용매 중에서 습식 분쇄하여 자석 분말을 얻는 공정과, 상기 자석 분말을 수소 분위기에서 가소하여 가소체를 얻는 공정과, 상기 가소체를 성형함으로써 성형체를 형성하는 공정과, 상기 성형체를 소결하는 공정을 갖는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0014] 상기 구성을 갖는 본 발명에 따른 영구 자석에 따르면, 영구 자석의 제조 공정인 습식 분쇄에 있어서 유기 용매가 혼입된 자석 분말의 성형체를 소결 전에 수소 분위기에서 가소함으로써 자석 입자가 함유하는 탄소량을 미리 저감시킬 수 있다. 그 결과, 소결 후의 자석의 주상과 입계상 사이에 공극을 발생시키지 않고, 또한 자석 전체를 치밀하게 소결하는 것이 가능하게 되어, 보자력이 저하하는 것을 방지할 수 있다. 또한, 소결 후의 자석의 주상 내에 αFe가 다수 석출되지 않아, 자석 특성을 크게 저하시키는 경우가 없다.

[0015] 또한, 본 발명에 따른 영구 자석에 따르면, 영구 자석의 제조 공정인 습식 분쇄에 있어서 유기 용매가 혼입된 자석 분말을 소결 전에 수소 분위기에서 가소함으로써 자석 입자가 함유하는 탄소량을 미리 저감시킬 수 있다. 그 결과, 소결 후의 자석의 주상과 입계상 사이에 공극을 발생시키지 않고, 또한 자석 전체를 치밀하게 소결하는 것이 가능하게 되어, 보자력이 저하하는 것을 방지할 수 있다. 또한, 소결 후의 자석의 주상 내에 αFe가 다수 석출되지 않아, 자석 특성을 크게 저하시키는 경우가 없다.

[0016] 또한, 분말상의 자석 입자에 대하여 가소를 행하므로, 성형 후의 자석 입자에 대하여 가소를 행하는 경우와 비교하여, 유기 화합물의 열분해를 자석 입자 전체에 대하여 보다 용이하게 행할 수 있다. 즉, 가소체 중의 탄소량을 보다 확실하게 저감시키는 것이 가능하게 된다.

[0017] 또한, 본 발명에 따른 영구 자석에 따르면, 소결 후에 잔존하는 탄소량이 0.1wt% 이하이므로, 자석의 주상과 입계상 사이에 공극이 발생하지 않고 또한 자석 전체를 치밀하게 소결한 상태로 하는 것이 가능하게 되어, 잔류 자속 밀도가 저하하는 것을 방지할 수 있다. 또한, 소결 후의 자석의 주상 내에 αFe가 다수 석출되지 않아, 자석 특성을 크게 저하시키는 경우가 없다.

[0018] 또한, 본 발명에 따른 영구 자석의 제조 방법에 따르면, 습식 분쇄에 있어서 유기 용매가 혼입된 자석 분말의 성형체를 소결 전에 수소 분위기에서 가소함으로써 자석 입자가 함유하는 탄소량을 미리 저감시킬 수 있다. 그 결과, 소결 후의 자석의 주상과 입계상 사이에 공극을 발생시키지 않고, 또한 자석 전체를 치밀하게 소결하는 것이 가능하게 되어, 보자력이 저하하는 것을 방지할 수 있다. 또한, 소결 후의 자석의 주상 내에 αFe가 다수 석출되지 않아, 자석 특성을 크게 저하시키는 경우가 없다.

[0019] 또한, 본 발명에 따른 영구 자석의 제조 방법에 따르면, 습식 분쇄에 있어서 유기 용매가 혼입된 자석 분말을 소결 전에 수소 분위기에서 가소함으로써 자석 입자가 함유하는 탄소량을 미리 저감시킬 수 있다. 그 결과, 소결 후의 자석의 주상과 입계상 사이에 공극을 발생시키지 않고, 또한 자석 전체를 치밀하게 소결하는 것이 가능하게 되어, 보자력이 저하하는 것을 방지할 수 있다. 또한, 소결 후의 자석의 주상 내에 αFe가 다수 석출되지 않아, 자석 특성을 크게 저하시키는 경우가 없다.

[0020] 또한, 분말상의 자석 입자에 대하여 가소를 행하므로, 성형 후의 자석 입자에 대하여 가소를 행하는 경우와 비교하여, 유기 화합물의 열분해를 자석 입자 전체에 대하여 보다 용이하게 행할 수 있다. 즉, 가소체 중의 탄소량을 보다 확실하게 저감시키는 것이 가능하게 된다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명에 따른 영구 자석을 도시한 전체도이다.

도 2는 본 발명에 따른 영구 자석의 입계 부근을 확대하여 도시한 모식도이다.

도 3은 본 발명에 따른 영구 자석의 제1 제조 방법에 있어서의 제조 공정을 도시한 설명도이다.

도 4는 본 발명에 따른 영구 자석의 제2 제조 방법에 있어서의 제조 공정을 도시한 설명도이다.

도 5는 수소 중 가소 처리를 행한 경우와 행하지 않은 경우의 산소량의 변화를 도시한 도면이다.

도 6은 실시예와 비교예의 영구 자석의 영구 자석 중의 잔존 탄소량을 도시한 도면이다.

도 7은 실시예의 영구 자석의 소결 후의 SEM 사진 및 주상과 입계상의 원소 분석 결과를 도시한 도면이다.

도 8은 비교예의 영구 자석의 소결 후의 SEM 사진 및 주상과 입계상의 원소 분석 결과를 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명에 따른 영구 자석 및 영구 자석의 제조 방법에 대하여 구체화한 실시 형태에 대하여 이하에 도면을 참조하면서 상세하게 설명한다.

[0023] [영구 자석의 구성]

[0024] 우선, 본 발명에 따른 영구 자석(1)의 구성에 대하여 설명한다. 도 1은 본 발명에 따른 영구 자석(1)을 도시한 전체도이다. 또한, 도 1에 도시하는 영구 자석(1)은 원기둥 형상을 구비하지만, 영구 자석(1)의 형상은 성형에 사용하는 캐비티의 형상에 따라 변화한다.

[0025] 본 발명에 따른 영구 자석(1)으로서는 예를 들어 Nd-Fe-B계 자석을 사용한다. 또한, 도 2에 도시한 바와 같이, 영구 자석(1)은 자화 작용에 기여하는 자성상인 주상(11)과, 비자성이고 희토류 원소가 농축된 저융점의 Nd 리치상(12)이 공존하는 합금이다. 도 2는 영구 자석(1)을 구성하는 Nd 자석 입자를 확대하여 도시한 도면이다.

[0026] 여기서, 주상(11)은 화학양론 조성인 $Nd_2Fe_{14}B$ 금속간 화합물상(Fe는 부분적으로 Co로 치환해도 됨)이 높은 체적 비율을 차지한 상태로 된다. 한편, Nd 리치상(12)은 동일하게 화학양론 조성인 $Nd_2Fe_{14}B$(Fe는 부분적으로 Co로 치환해도 됨)보다 Nd의 조성 비율이 많은 금속간 화합물상(예를 들어 $Nd_{2.0\sim3.0}Fe_{14}B$ 금속간 화합물상)으로 이루어진다. 또한, Nd 리치상(12)에는 자기 특성 향상을 위해서 Dy, Tb, Co, Cu, Al, Si 등의 타 원소를 소량 포함해도 된다.

[0027] 그리고, 영구 자석(1)에 있어서, Nd 리치상(12)은 이하와 같은 역할을 담당하고 있다.

[0028] (1) 융점이 낮고(약 600℃), 소결 시에 액상이 되고, 자석의 고밀도화, 즉 자화의 향상에 기여한다. (2) 입계의 요철을 없애고, 역자구의 뉴클리에이션 사이트를 감소시켜 보자력을 높인다. (3) 주상을 자기적으로 절연하여 보자력을 증가시킨다.

[0029] 따라서, 소결 후의 영구 자석(1) 중에 있어서의 Nd 리치상(12)의 분산 상태가 나쁘면, 국부적인 소결 불량, 자성의 저하를 초래하기 때문에, 소결 후의 영구 자석(1) 중에는 Nd 리치상(12)이 균일하게 분산되어 있는 것이 중요해진다.

[0030] 또한, Nd-Fe-B계 자석의 제조에 있어서 발생하는 문제로서, 소결된 합금 중에 αFe가 생성되는 것을 들 수 있다. 원인으로서는, 화학양론 조성에 기초하는 함유량으로 이루어지는 자석 원료 합금을 사용하여 영구 자석을 제조한 경우에, 제조 과정에서 희토류 원소가 산소나 탄소와 결부되어, 화학양론 조성에 대하여 희토류 원소가 부족한 상태로 되는 것을 들 수 있다. 여기서, αFe는 변형능을 갖고, 분쇄되지 않고 분쇄기 중에 잔존하기 때문에, 합금을 분쇄할 때의 분쇄 효율을 저하시킬뿐만아니라, 분쇄 전후에서의 조성 변동, 입도 분포에도 영향을 미친다. 또한, αFe가 소결 후에도 자석 내에 잔존하면, 자석의 자기 특성의 저하를 초래한다.

[0031] 그리고, 상술한 영구 자석(1)에 있어서의 Nd를 포함하는 전 희토류 원소의 함유량은 상기 화학양론 조성에 기초하는 함유량(26.7wt%)보다도 0.1wt% 내지 10.0wt%, 보다 바람직하게는 0.1wt% 내지 5.0wt% 많은 범위 내인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 각 성분의 함유량은 Nd: 25 내지 37wt%, B: 1 내지 2wt%, Fe(전해철): 60 내지 75wt%로 한다. 영구 자석(1) 중의 희토류 원소의 함유량을 상기 범위로 함으로써 소결 후의 영구 자석(1) 중에 Nd 리치상(12)을 균일하게 분산하는 것이 가능하게 된다. 또한, 제조 과정에서 희토류 원소가 산소나 탄소와 결부되었다고 해도, 화학양론 조성에 대하여 희토류 원소가 부족하지 않아, 소결 후의 영구 자석(1) 중에 αFe가 생성되는 것을 억제하는 것이 가능하게 된다.

[0032] 또한, 영구 자석(1) 중의 희토류 원소의 함유량이 상기 범위보다도 적은 경우에는, Nd 리치상(12)이 형성되기 어려워진다. 또한, αFe의 생성을 충분히 억제할 수 없다. 한편, 영구 자석(1) 중의 희토류 원소의 조성이 상기 범위보다 많은 경우에는, 보자력의 증가가 둔화하고, 또한 잔류 자속 밀도가 저하해버려, 실용적이지 않다.

[0033] 또한, 본 발명에서는 자석 원료를 미소 입경의 자석 분말에 분쇄할 때에 유기 용매에 투입된 자석 원료를 유기 용매 중에서 분쇄하는 소위 습식 분쇄를 행한다. 그러나, 자석 원료를 유기 용매 중에서 습식 분쇄하면, 후에 진공 건조 등을 행함으로써 유기 용매를 휘발시켰다고 해도 유기 용매 등의 유기 화합물이 자석 내에 잔류하게 된다. 그리고, Nd과 탄소의 반응성이 매우 높기 때문에, 소결 공정에 있어서 고온까지 C 함유물이 남으면 카바이드를 형성한다. 그 결과, 형성된 카바이드에 의해 소결 후의 자석의 주상과 입계상(Nd 리치상)과의 사이에 공극이 발생하여 자석 전체를 치밀하게 소결할 수 없어 자기 성능이 현저하게 저하하는 문제가 있다. 그러나, 본 발명에서는 소결 전에 후술하는 수소 가소 처리를 행함으로써 자석 입자가 함유하는 탄소량을 미리 저감시킬 수 있다.

[0034] 또한, 주상(11)의 결정립 직경은 0.1㎛ 내지 5.0㎛로 하는 것이 바람직하다. 또한, 주상(11)과 Nd 리치상(12)의 구성은, 예를 들어 SEM이나 TEM이나 3차원 아톰 프로브법에 의해 확인할 수 있다.

[0035] 또한, Nd 리치상(12)에 Dy 또는 Tb을 포함하면, Dy이나 Tb이 입계의 역자구의 생성을 억제함으로써 보자력의 향상이 가능하게 된다.

[0036] [영구 자석의 제조 방법 1]

[0037] 이어서, 본 발명에 따른 영구 자석(1)의 제1 제조 방법에 대하여 도 3을 사용하여 설명한다. 도 3은 본 발명에 따른 영구 자석(1)의 제1 제조 방법에 있어서의 제조 공정을 도시한 설명도이다.

[0038] 우선, 소정 분율의 Nd-Fe-B(예를 들어 Nd: 32.7wt%, Fe(전해철): 65.96wt%, B: 1.34wt%)로 이루어지는 잉곳을 제조한다. 그 후, 잉곳을 스탬프 밀이나 크러셔 등에 의해 200㎛ 정도의 크기로 조분쇄한다. 또는, 잉곳을 용해하고, 스트립 캐스트법으로 플레이크를 제작하고, 수소 해쇄법으로 조분화한다. 이에 따라, 조분쇄 자석 분말(31)을 얻는다.

[0039] 계속해서, 조분쇄 자석 분말(31)을 비즈 밀에 의한 습식법에서 소정 범위의 입경(예를 들어 0.1㎛ 내지 5.0㎛)으로 미분쇄함과 함께 용매 중에 자석 분말을 분산시켜서 슬러리(42)를 제작한다. 또한, 습식 분쇄는 자석 분말 0.5kg에 대하여 톨루엔 4kg을 용매로서 사용한다.

[0040] 또한, 상세한 분산 조건은 이하와 같다.

[0041] ·분산 장치: 비즈 밀

[0042] ·분산 미디어: 지르코니아 비즈

[0043] 또한, 분쇄에 사용하는 용매는 유기 용매이지만, 용매의 종류에 특별히 제한은 없고, 이소프로필알코올, 에탄올, 메탄올 등의 알코올류, 아세트산에틸 등의 에스테르류, 펜탄, 헥산 등의 저급 탄화수소류, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등 방향족류, 케톤류, 그들의 혼합물 등을 사용할 수 있다.

[0044] 그 후, 생성한 슬러리(42)를 성형 전에 진공 건조 등으로 사전에 건조시키고, 건조한 자석 분말(43)을 취출한다. 그 후, 건조한 자석 분말을 성형 장치(50)에 의해 소정 형상으로 압분 성형한다. 또한, 압분 성형에는, 상기의 건조한 미분말을 캐비티에 충전하는 건식법과, 슬러리(42)를 건조시키지 않고 캐비티에 충전하는 습식법이 있는데, 본 발명에서는 건식법을 사용하는 경우를 예시한다. 또한, 유기 용매는 성형 후의 소성 단계에서 휘발시키는 것도 가능하다.

[0045] 도 3에 도시한 바와 같이, 성형 장치(50)는 원통 형상의 몰드(51)와, 몰드(51)에 대하여 상하 방향으로 미끄럼 이동하는 하 펀치(52)와, 동일하게 몰드(51)에 대하여 상하 방향으로 미끄럼 이동하는 상 펀치(53)를 갖고, 이들에 둘러싸인 공간이 캐비티(54)를 구성한다.

[0046] 또한, 성형 장치(50)에는 한 쌍의 자계 발생 코일(55, 56)이 캐비티(54)의 상하 위치에 배치되어 있고, 자력선을 캐비티(54)에 충전된 자석 분말(43)에 인가한다. 인가시키는 자장은 예를 들어 1MA/m으로 한다.

[0047] 그리고, 압분 성형을 행할 때에는, 우선 건조한 자석 분말(43)을 캐비티(54)에 충전한다. 그 후, 하 펀치(52) 및 상 펀치(53)를 구동하고, 캐비티(54)에 충전된 자석 분말(43)에 대하여 화살표(61) 방향으로 압력을 가하여 성형한다. 또한, 가압과 동시에 캐비티(54)에 충전된 자석 분말(43)에 대하여, 가압 방향과 평행한 화살표(62) 방향으로 자계 발생 코일(55, 56)에 의해 펄스 자장을 인가한다. 이에 따라, 원하는 방향으로 자장을 배향시킨다. 또한, 자장을 배향시키는 방향은 자석 분말(43)로 성형되는 영구 자석(1)에 요구되는 자장 방향을 고려하여 결정할 필요가 있다.

[0048] 또한, 습식법을 사용하는 경우에는, 캐비티(54)에 자장을 인가하면서 슬러리를 주입하고, 주입 도중 또는 주입 종료 후에, 당초의 자장보다 강한 자장을 인가하여 습식 성형해도 된다. 또한, 가압 방향에 대하여 인가 방향이 수직으로 되도록 자계 발생 코일(55, 56)을 배치해도 된다.

[0049] 이어서, 압분 성형에 의해 성형된 성형체(71)를 수소 분위기에서 200℃ 내지 900℃, 보다 바람직하게는 400℃ 내지 900℃(예를 들어 600℃)에서 수시간(예를 들어 5시간) 유지함으로써 수소 중 가소 처리를 행한다. 가소 중의 수소의 공급량은 5L/min으로 한다. 이 수소 중 가소 처리에서는, 잔존하는 유기 화합물을 열분해시켜서 가소체 중의 탄소량을 저감시키는 소위 탈카본이 행해진다. 또한, 수소 중 가소 처리는 가소체 중의 탄소량이 0.1wt% 미만, 보다 바람직하게는 0.05wt% 미만으로 하는 조건에서 행하는 것으로 한다. 이에 따라, 그 후의 소결 처리에서 영구 자석(1) 전체를 치밀하게 소결시키는 것이 가능하게 되어, 잔류 자속 밀도나 보자력을 저하시키는 경우가 없다.

[0050] 여기서, 상술한 수소 중 가소 처리에 의해 가소된 성형체(71)에는 NdH_3이 존재하여, 산소와 결부되기 쉬워지는 문제가 있지만, 제1 제조 방법에서는, 성형체(71)는 수소 가소 후에 외기와 접촉시키지 않고 후술하는 소성으로 이동되기 때문에, 탈수소 공정은 불필요하게 된다. 소성 중에 성형체 중의 수소는 빠지게 된다.

[0051] 계속해서, 수소 중 가소 처리에 의해 가소된 성형체(71)를 소결하는 소결 처리를 행한다. 또한, 성형체(71)의 소결 방법으로서는, 일반적인 진공 소결 이외에 성형체(71)를 가압한 상태에서 소결하는 가압 소결 등도 사용하는 것이 가능하다. 예를 들어, 진공 소결로 소결을 행하는 경우에는 소정의 승온 속도에서 800℃ 내지 1080℃ 정도까지 승온하고, 2시간 정도 유지한다. 이 동안에는 진공 소성이 되는데 진공도로서는 10^{-4}Torr 이하로 하는 것이 바람직하다. 그 후 냉각하고, 다시 600℃ 내지 1000℃에서 2시간 열처리를 행한다. 그리고, 소결의 결과, 영구 자석(1)이 제조된다.

[0052] 한편, 가압 소결로서는, 예를 들어, 핫 프레스 소결, 열간 정수압 가압(HIP) 소결, 초고압 합성 소결, 가스 가압 소결, 방전 플라즈마(SPS) 소결 등이 있다. 단, 소결 시의 자석 입자의 입자 성장을 억제함과 함께 소결 후의 자석에 발생하는 휘어짐을 억제하기 위해서 1축 방향으로 가압하는 1축 가압 소결이며 또한 통전 소결에 의해 소결하는 SPS 소결을 이용하는 것이 바람직하다. 또한, SPS 소결로 소결을 행하는 경우에는 가압값을 30MPa로 하고 수 Pa 이하의 진공 분위기에서 940℃까지 10℃/분으로 상승시키고, 그 후 5분 유지하는 것이 바람직하다. 그 후 냉각하고, 다시 600℃ 내지 1000℃에서 2시간 열처리를 행한다. 그리고, 소결의 결과, 영구 자석(1)이 제조된다.

[0053] [영구 자석의 제조 방법 2]

[0054] 이어서, 본 발명에 따른 영구 자석(1)의 다른 제조 방법인 제2 제조 방법에 대하여 도 4를 사용하여 설명한다. 도 4는 본 발명에 따른 영구 자석(1)의 제2 제조 방법에 있어서의 제조 공정을 도시한 설명도이다.

[0055] 또한, 슬러리(42)를 생성할 때까지의 공정은 도 3을 사용하여 이미 설명한 제1 제조 방법에 있어서의 제조 공정과 동일하므로 설명은 생략한다.

[0056] 우선, 생성한 슬러리(42)를 성형 전에 진공 건조 등으로 사전에 건조시키고, 건조한 자석 분말(43)을 취출한다. 그 후, 건조한 자석 분말(43)을 수소 분위기에서 200℃ 내지 900℃, 보다 바람직하게는 400℃ 내지 900℃(예를 들어 600℃)에서 수시간(예를 들어 5시간) 유지함으로써 수소 중 가소 처리를 행한다. 가소 중의 수소의 공급량은 5L/min으로 한다. 이 수소 중 가소 처리에서는, 잔존하는 유기 화합물을 열분해시켜서 가소체 중의 탄소량을 저감시키는 소위 탈카본이 행해진다. 또한, 수소 중 가소 처리는 가소체 중의 탄소량이 0.1wt% 미만, 보다 바람직하게는 0.05wt% 미만으로 하는 조건에서 행하는 것으로 한다. 이에 따라, 그 후의 소결 처리에서 영구 자석(1) 전체를 치밀하게 소결시키는 것이 가능하게 되어, 잔류 자속 밀도나 보자력을 저하시키는 경우가 없다.

[0057] 이어서, 수소 중 가소 처리에 의해 가소된 분말상의 가소체(82)를 진공 분위기에서 200℃ 내지 600℃, 보다 바람직하게는 400℃ 내지 600℃에서 1 내지 3시간 유지함으로써 탈수소 처리를 행한다. 또한, 진공도로서는 0.1Torr 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0058] 여기서, 상술한 수소 중 가소 처리에 의해 가소된 가소체(82)에는 NdH_3이 존재하여, 산소와 결부되기 쉬워지는 문제가 있다.

[0059] 도 5는 수소 중 가소 처리를 한 Nd 자석 분말과 수소 중 가소 처리를 하지 않은 Nd 자석 분말을 산소 농도 7ppm 및 산소 농도 66ppm의 분위기에 각각 폭로했을 때에, 폭로 시간에 대한 자석 분말 내의 산소량을 도시한 도면이다. 도 5에 도시한 바와 같이 수소 중 가소 처리한 자석 분말은 고 산소 농도 66ppm 분위기에 놓이면, 약 1000sec에서 자석 분말 내의 산소량이 0.4%로부터 0.8%까지 상승한다. 또한, 저 산소 농도 7ppm 분위기에 놓이더라도, 약 5000sec에서 자석 분말 내의 산소량이 0.4%로부터 동일하게 0.8%까지 상승한다. 그리고, Nd이 산소와 결부되면, 잔류 자속 밀도나 보자력의 저하의 원인이 된다.

[0060] 따라서, 상기 탈수소 처리에서는, 수소 중 가소 처리에 의해 생성된 가소체(82) 중의 NdH_3(활성도 대)을 NdH_3(활성도 대)→NdH_2(활성도 소)로 단계적으로 변화시킴으로써, 수소 가소 중 처리에 의해 활성화된 가소체(82)의 활성도를 저하시킨다. 이에 따라, 수소 중 가소 처리에 의해 가소된 가소체(82)를 그 후에 대기 중으로 이동시킨 경우이더라도, Nd이 산소와 결부되는 것을 방지하여, 잔류 자속 밀도나 보자력을 저하시키는 경우가 없다.

[0061] 그 후, 탈수소 처리가 행해진 분말상의 가소체(82)를 성형 장치(50)에 의해 소정 형상으로 압분 성형한다. 성

형 장치(50)의 상세에 대해서는 도 3을 사용하여 이미 설명한 제1 제조 방법에 있어서의 제조 공정과 동일하므로 설명은 생략한다.

[0062] 그 후, 성형된 가소체(82)를 소결하는 소결 처리를 행한다. 또한, 소결 처리는 상술한 제1 제조 방법과 동일하게 진공 소결이나 가압 소결 등에 의해 행한다. 소결 조건의 상세에 대해서는 이미 설명한 제1 제조 방법에 있어서의 제조 공정과 동일하므로 설명은 생략한다. 그리고, 소결의 결과, 영구 자석(1)이 제조된다.

[0063] 또한, 상술한 제2 제조 방법에서는, 분말상의 자석 입자에 대하여 수소 중 가소 처리를 행하므로, 성형 후의 자석 입자에 대하여 수소 중 가소 처리를 행하는 상기 제1 제조 방법과 비교하여, 잔존하는 유기 화합물의 열분해를 자석 입자 전체에 대하여 보다 용이하게 행할 수 있는 이점이 있다. 즉, 상기 제1 제조 방법과 비교해서 가소체 중의 탄소량을 보다 확실하게 저감시키는 것이 가능하게 된다.

[0064] 한편, 제1 제조 방법에서는, 성형체(71)는 수소 가소 후에 외기와 접촉시키지 않고 소성으로 이동되기 때문에, 탈수소 공정은 불필요하게 된다. 따라서, 상기 제2 제조 방법과 비교하여 제조 공정을 간략화하는 것이 가능하게 된다. 단, 상기 제2 제조 방법에 있어서도, 수소 가소 후에 외기와 접촉시키지 않고 소성을 행하는 경우에는 탈수소 공정은 불필요하게 된다.

[0065] [실시예]

[0066] 이하에, 본 발명의 실시예에 대하여 비교예와 비교하면서 설명한다.

[0067] (실시예)

[0068] 실시예의 네오디뮴 자석 분말의 합금 조성은 화학양론 조성에 기초하는 분율(Nd: 26.7wt%, Fe(전해철): 72.3wt%, B: 1.0wt%)보다도 Nd의 비율을 높게 하고, 예를 들어 wt%로 Nd/Fe/B=32.7/65.96/1.34로 한다. 또한, 습식 분쇄를 행할 때의 유기 용매로서 톨루엔을 사용하였다. 또한, 가소 처리는 성형 전의 자석 분말을 수소 분위기에서 600℃에서 5시간 유지함으로써 행하였다. 그리고, 가소 중의 수소의 공급량은 5L/min으로 한다. 또한, 성형된 가소체의 소결은 SPS 소결에 의해 행하였다. 또한, 다른 공정은 상술한 [영구 자석의 제조 방법 2]와 동일한 공정으로 한다.

[0069] (비교예)

[0070] 습식 분쇄를 행할 때의 유기 용매로서 톨루엔을 사용하였다. 또한, 습식 분쇄 후의 자석 분말에 대하여 수소 중 가소 처리를 행하지 않고 성형하였다. 그리고, 성형된 자석 분말을 SPS 소결에 의해 소결하였다. 다른 조건은 실시예와 동일하다.

[0071] (실시예와 비교예의 잔탄소량의 비교 검토)

[0072] 도 6은 실시예와 비교예의 영구 자석의 영구 자석 중의 잔존 탄소량[wt%]을 각각 도시한 도면이다.

[0073] 도 6에 도시한 바와 같이, 실시예는 비교예와 비교하여 자석 입자 중에 잔존하는 탄소량을 크게 저감시킬 수 있는 것을 알 수 있다. 특히, 실시예에서는, 자석 입자 중에 잔존하는 탄소량을 0.05wt% 이하로 할 수 있다.

[0074] 또한, 실시예와 비교예를 비교하면, 동일한 유기 용매를 사용하여 습식 분쇄를 하고 있음에도 불구하고, 수소 중 가소 처리를 행한 경우에는, 수소 중 가소 처리를 행하지 않는 경우와 비교하여, 자석 입자 중의 탄소량을 크게 저감시킬 수 있는 것을 알 수 있다. 즉, 수소 중 가소 처리에 의해 유기 화합물을 열분해시켜서 가소체 중의 탄소량을 저감시키는 소위 탈카본을 행하는 것이 가능하게 되는 것을 알 수 있다. 그 결과로서, 자석 전체의 치밀 소결이나 보자력의 저하를 방지하는 것이 가능하게 된다.

[0075] (실시예의 영구 자석에 있어서의 XMA에 의한 표면 분석 결과 검토)

[0076] 실시예와 비교예의 영구 자석에 대하여 XMA에 의한 표면 분석을 행하였다. 도 7은 실시예의 영구 자석의 소결 후의 SEM 사진 및 입계상의 원소 분석 결과를 도시한 도면이다. 도 8은 비교예의 영구 자석의 소결 후의 SEM 사진 및 입계상의 원소 분석 결과를 도시한 도면이다.

[0077] 또한, 실시예와 비교예의 각 SEM 사진을 비교하면, 잔류 탄소량이 일정량 이하(예를 들어 0.1wt% 이하)인 실시예에서는, 기본적으로 네오디뮴 자석의 주상($Nd_2Fe_{14}B$)(91)과 흰 반점 형상으로 보이는 입계상(92)으로부터 소결 후의 영구 자석이 형성되어 있다. 또한, 소량이지만 αFe상에 대해서도 형성되어 있다. 그에 반해, 실시예에 비하여 잔류 탄소량이 많은 비교예는, 주상(91)이나 입계상(92) 외에 흑색 띠 형상으로 보이는 αFe상(93)이 다수 형성되어 있다. 여기서, αFe는 소결 시에 있어서 잔류하고 있는 카바이드에 의해 발생하는 것이다. 즉,

Nd과 C의 반응성이 매우 높기 때문에, 비교예와 같이 소결 공정에 있어서 고온까지 유기 화합물 중의 C 함유물이 남으면 카바이드를 형성한다. 그 결과, 형성된 카바이드에 의해 소결 후의 자석의 주상 내에 αFe가 석출되어 자석 특성을 크게 저하시키게 된다.

[0078] 한편, 실시예에서는, 상술한 바와 같이 수소 중 가소 처리를 행함으로써 유기 화합물을 열분해시켜, 함유하는 탄소를 미리 소실(탄소량을 저감)시킬 수 있다. 특히, 가소할 때의 온도를 200℃ 내지 900℃, 보다 바람직하게는 400℃ 내지 900℃로 함으로써 함유하는 탄소를 필요량 이상 소실시킬 수 있고, 소결 후에 자석 내에 잔존하는 탄소량을 0.1wt% 미만, 보다 바람직하게는 0.05wt% 미만으로 하는 것이 가능하게 된다. 그리고, 자석 내에 잔존하는 탄소량이 0.1wt% 미만인 실시예에서는, 소결 공정에서 카바이드가 거의 형성되지 않아, 비교예와 같이 αFe상(93)이 다수 형성될 우려가 없다. 그 결과, 도 7에 도시한 바와 같이, 소결 처리에서 영구 자석(1) 전체를 치밀하게 소결시키는 것이 가능하게 된다. 또한, 소결 후의 자석의 주상 내에 αFe가 다수 석출되지 않아, 자석 특성을 크게 저하시키는 경우가 없다.

[0079] 또한, 알콕시드를 무첨가로, 습식 비즈 밀을 행하고, 수소 가소를 하지 않고 소결하면, 잔존 탄소는, 용매로서 톨루엔을 사용한 경우에 12000ppm, 시클로헥산을 사용한 경우에 31000ppm이 된다. 한편, 수소 가소하면, 톨루엔이나 시클로헥산과도 300ppm 정도로 잔존 탄소량을 저하시키는 것이 가능하게 된다.

[0080] 또한, 상기 실시예 및 비교예는, [영구 자석의 제조 방법 2]의 공정에서 제조된 영구 자석을 사용했지만, [영구 자석의 제조 방법 1]의 공정에서 제조된 영구 자석을 사용한 경우에도 마찬가지의 결과를 얻을 수 있다.

[0081] 이상 설명한 바와 같이, 본 실시 형태에 따른 영구 자석(1) 및 영구 자석(1)의 제조 방법에서는, 조분쇄된 자석 분말을 용매 중에서 비즈 밀에 의해 분쇄하고, 그 후, 압분 성형한 성형체를 수소 분위기에서 200℃ 내지 900℃에서 수시간 유지함으로써 수소 중 가소 처리를 행한다. 계속해서, 800℃ 내지 1180℃에서 소성을 행함으로써 영구 자석(1)을 제조한다. 이에 따라, 자석 원료를 유기 용매를 사용하여 습식 분쇄했을 경우이더라도, 소결 전에 잔존하는 유기 화합물을 열분해시켜서 자석 입자 중에 함유하는 탄소를 미리 소실(탄소량을 저감)시킬 수 있어, 소결 공정에서 카바이드가 거의 형성되지 않는다. 그 결과, 소결 후의 자석의 주상과 입계상 사이에 공극을 발생시키지 않고, 또한 자석 전체를 치밀하게 소결하는 것이 가능하게 되어, 보자력이 저하하는 것을 방지할 수 있다. 또한, 소결 후의 자석의 주상 내에 αFe가 다수 석출되지 않아, 자석 특성을 크게 저하시키는 경우가 없다.

[0082] 또한, 성형체나 자석 분말을 가소하는 공정은 특히 200℃ 내지 900℃, 보다 바람직하게는 400℃ 내지 900℃의 온도 범위에서 성형체를 소정 시간 유지함으로써 행하므로, 자석 입자 중에 함유하는 탄소를 필요량 이상 소실시킬 수 있다.

[0083] 그 결과, 소결 후에 자석에 잔존하는 탄소량이 0.1wt% 이하, 보다 바람직하게는 0.05wt% 이하로 되므로, 자석의 주상과 입계상 사이에 공극이 발생하지 않고 또한 자석 전체를 치밀하게 소결한 상태로 하는 것이 가능하게 되어, 잔류 자속 밀도가 저하하는 것을 방지할 수 있다.

[0084] 또한, 특히 제2 제조 방법에서는, 분말상의 자석 입자에 대하여 가소를 행하므로, 성형 후의 자석 입자에 대하여 가소를 행하는 경우와 비교하여, 잔존하는 유기 화합물의 열분해를 자석 입자 전체에 대하여 보다 용이하게 행할 수 있다. 즉, 가소체 중의 탄소량을 보다 확실하게 저감시키는 것이 가능하게 된다. 또한, 가소 처리 후에 탈수소 처리를 행함으로써 가소 처리에 의해 활성화된 가소체의 활성도를 저하시킬 수 있다. 이에 따라, 그 후에 자석 입자가 산소와 결부되는 것을 방지하여, 잔류 자속 밀도나 보자력을 저하시키는 경우가 없다.

[0085] 또한, 본 발명은 상기 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위 내에서 다양한 개량, 변형이 가능한 것은 물론이다.

[0086] 또한, 자석 분말의 분쇄 조건, 혼련 조건, 가소 조건, 탈수소 조건, 소결 조건 등은 상기 실시예에 기재한 조건에 한정되는 것은 아니다.

[0087] 또한, 탈수소 공정에 대해서는 생략해도 된다.

[0088] 또한, 상기 실시예에서는, 자석 분말을 습식 분쇄하는 수단으로서 습식 비즈 밀을 사용하고 있지만, 다른 습식 분쇄 방식을 사용해도 된다. 예를 들어, 나노마이저 등을 사용해도 된다.

부호의 설명

[0089] 1: 영구 자석

11: 주상

12: Nd 리치상

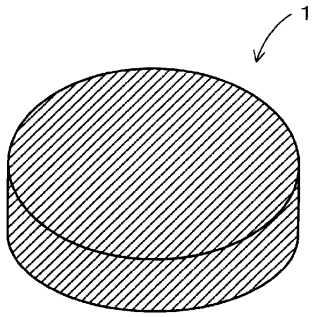
91: 주상

92: 입계상

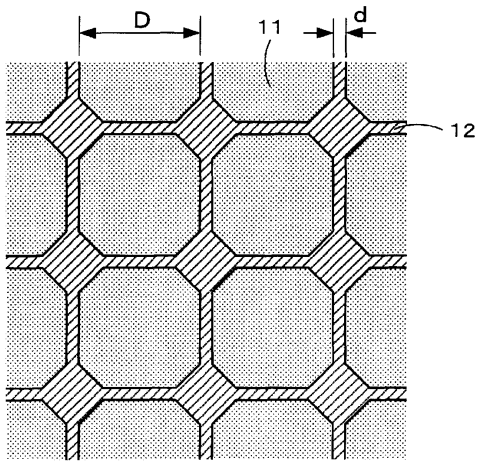
93: αFe상

도면

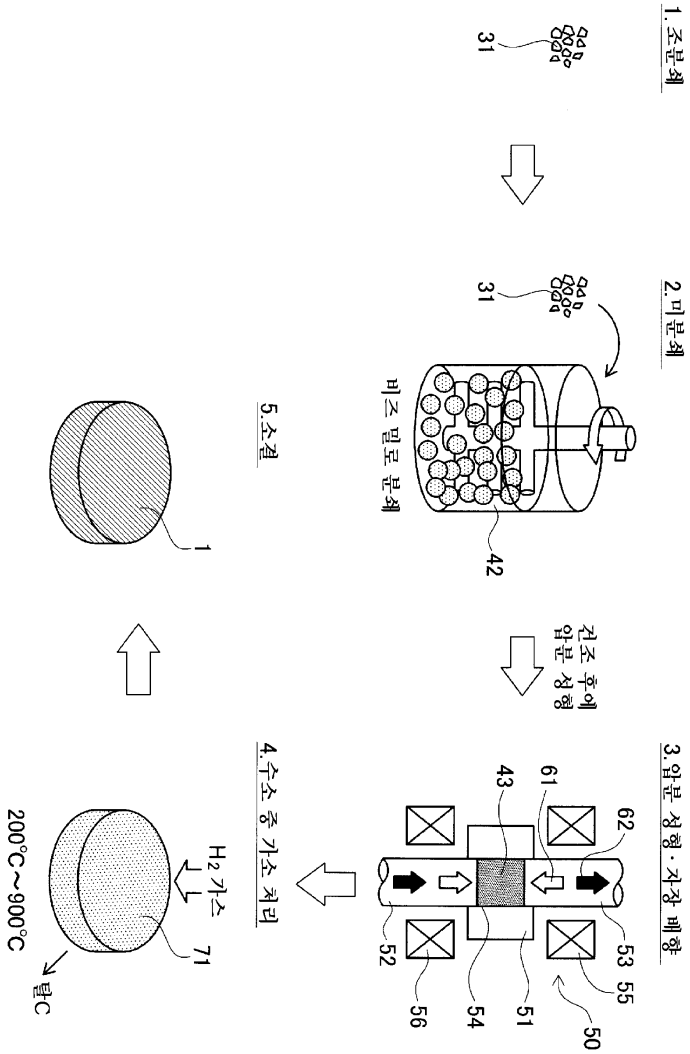
도면1



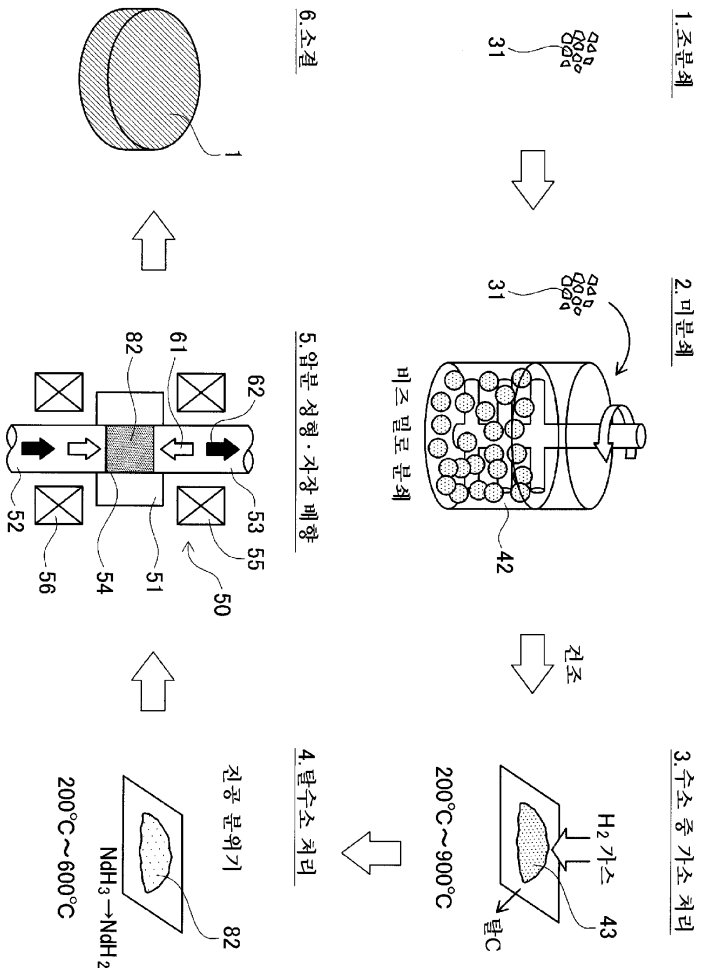
도면2



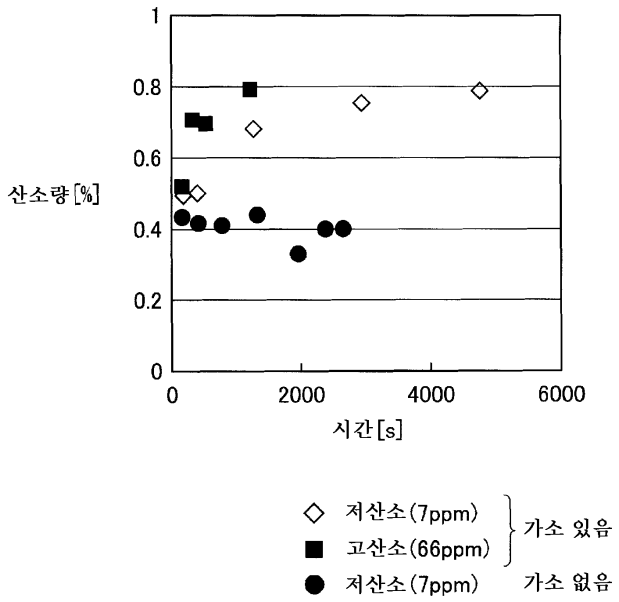
도면3


1.조분쇄
31
2.미분쇄
31
비즈 밀로 분쇄
42
건조 후에 압분 성형
3.압분 성형·자장 배향
43
61
62
53
55
52
56
54
51
50
4.수소 중 가소 처리
H2 가스
71
200°C~900°C
탈C
5.소결
1

도면4


1.조분쇄
31
2.미분쇄
31
비즈 밀로 분쇄
42
건조
3.수소 중 가스 처리
200℃~900℃
H_2 가스
43
탈C
4.탈수소 처리
200℃~600℃
$NdH_3 \rightarrow NdH_2$
진공 분위기
82
5.압분 성형·자장 배향
82
61
62
52
53
55
56
54
51
50
6.소결
1

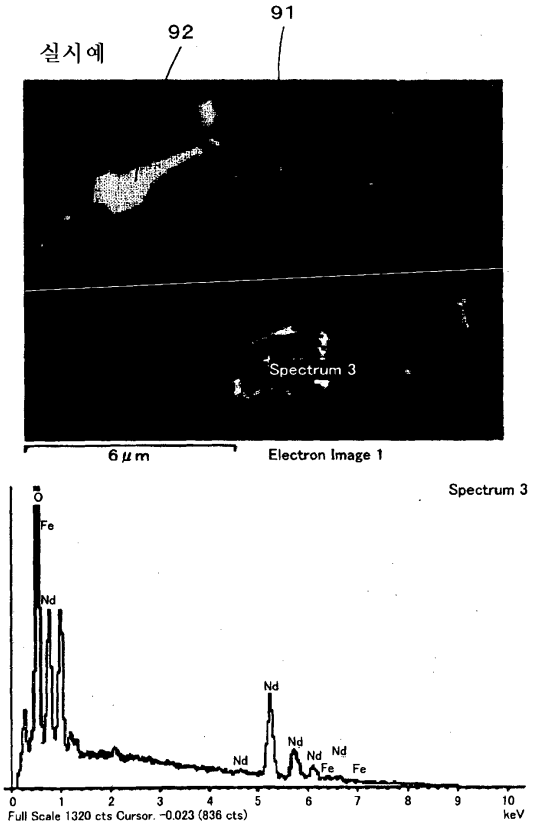
도면5


산소량[%]
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
2000
4000
6000
시간[s]
◇ 저산소(7ppm)
■ 고산소(66ppm)
가스 있음
● 저산소(7ppm)
가스 없음

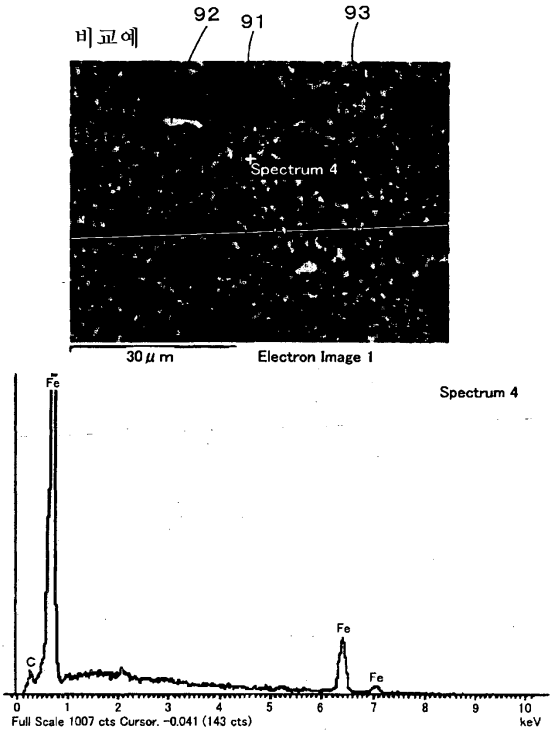
도면6

	유기 용매	가소	탄소량(wt%)
실시예	톨루엔	있음	0. 05
비교예	톨루엔	없음	1. 2

도면7



도면8


비교예
92
91
93
Spectrum 4
30 μ m
Electron Image 1
Spectrum 4
Fe
C
Fe
Fe
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Full Scale 1007 cts Cursor. -0.041 (143 cts)
keV