



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년08월28일

(11) 등록번호 10-1548274

(24) 등록일자 2015년08월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01F 1/057 (2006.01) H01F 41/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7012659

(22) 출원일자(국제) 2012년11월07일

심사청구일자 2014년05월12일

(85) 번역문제출일자 2014년05월12일

(65) 공개번호 10-2014-0089544

(43) 공개일자 2014년07월15일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2012/002248

(87) 국제공개번호 WO 2013/072728

국제공개일자 2013년05월23일

(30) 우선권주장

JP-P-2011-248923 2011년11월14일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP07283016 A*

JP2010114200 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

도요타 지도샤(주)

일본국 아이치켄 도요타시 도요타쵸 1반지

(72) 발명자

쇼지 데츠야

일본국 아이치켄 도요타시 도요타쵸 1반지, 도요타 지도샤(주) 내

오무라 신야

일본국 아이치켄 도요타시 도요타쵸 1반지, 도요타 지도샤(주) 내

히라오카 모토키

일본국 아이치켄 도요타시 도요타쵸 1반지, 도요타 지도샤(주) 내

(74) 대리인

특허법인(유)화우

전체 청구항 수 : 총 3 항

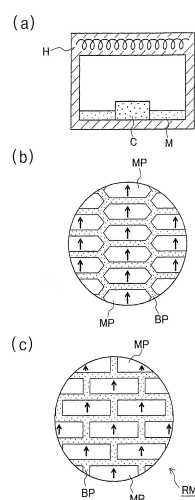
심사관 : 최우준

(54) 발명의 명칭 **희토류 자석의 제조방법**

(57) 요약

본 희토류 자석의 제조방법은, 나노결정 조직을 갖는 RE-Fe-B 주상(여기서, RE는 네오디뮴 및 프라세오디뮴 중 적어도 하나임) 및 상기 주상 주위에 위치한 RE-X 합금의 입계상(여기서, X는 금속 원소임)으로 형성되는 소결체에, 이방성을 주는 열간 소성 처리를 행하여 성형체를 제조하는 제1단계; 및 상기 성형체의 보자력을 증가시키는 RE-Y-Z 합금(여기서, Y는 전이금속 원소이고, Z는 중희토류 원소임)을 상기 입계상과 함께 용융시키고, RE-Y-Z 합금 용융물을 상기 성형체의 표면으로부터 액상 침투시켜 희토류 자석을 제조하는 제2단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

희토류 자석의 제조방법으로서,

나노결정 조직을 갖는 RE-Fe-B 주상(MP) 및 상기 주상 주위에 위치한 RE-X 합금의 입계상(BP)으로 형성되는 소결체(S)에, 이방성을 부여하는 열간 소성 처리를 행하여 성형체(C)를 제조하는 제1단계; 및

상기 성형체의 보자력을 증가시키는 RE-Y-Z 합금(M)을 상기 입계상과 함께 용융시키고, RE-Y-Z 합금 용융물을 상기 성형체의 표면으로부터 상기 입계상 안으로 액상으로 침투시켜 희토류 자석(RM)을 제조하는 제2단계를 포함하며,

여기서, RE는 네오디뮴 및 프라세오디뮴 중 적어도 하나이고,

X는 금속 원소이며,

Y는 전이금속 원소이고,

Z는 중희토류 원소이며,

상기 주상은 그레인 크기가 50 nm 내지 300 nm의 범위 내에 있는 결정들을 포함하는 것을 특징으로 하는 희토류 자석의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 RE-Y-Z 합금으로서 Nd-Cu-Dy 합금 또는 Nd-Cu-Tb 합금이 사용되는 희토류 자석의 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 제2단계에 있어서, 상기 RE-Y-Z 합금 용융물은 550℃ 내지 650℃의 온도에서 액상 침투되는 희토류 자석의 제조방법.

청구항 4

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 희토류 자석의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 란타노이드 등의 희토류 원소를 이용하는 희토류 자석은 영구자석이라고도 불리운다. 적용예들은 하드디스크 드라이브 내의 모터 및 MRI(magnetic resonance imaging) 스캐너, 뿐만 아니라 하이브리드 차량 및 전기 자동차 내의 구동 모터들을 포함한다.

[0003] 이들 희토류 자석들의 성능 지표들로는 잔류 자화(remanent magnetization)(잔류 자속 밀도) 및 보자력(coercive force)이 인용될 수도 있다. 모터 내의 고전류밀도 경향 및 축소화와 관련된 발열의 증가에 따라, 사용되는 희토류 자석에서의 보다 큰 열저항도 요구되었다. 따라서, 오늘날 본 기술 분야에서의 주된 연구 과제는 고온 사용 하에 자석의 보자 강도를 유지하는 법이다. 예컨대, 차량용 구동 모터들에 흔히 사용되는 희토류 자석의 일종인 Nd-Fe-B계 자석들의 경우에는, 결정 그레인들의 크기를 줄이고, 네오디뮴이 고함량인 합금들을 사용하며, 고보자력 성능을 갖는 디스프로슘 및 테르븀 등의 중희토류 원소들을 첨가하는 등에 의해 그 보자력을 증가시키는 노력들이 이루어져 왔다.

- [0004] 회토류 자석들은, 마이크로구조를 구성하는 그레인들(주상; main phase)의 스케일이 대략 3 μm 내지 5 μm 정도인 일반적인 소결 자석들과, 결정 그레인들의 크기가 대략 50 nm 내지 300 nm 정도로 저감된 나노스케일 레벨인 나노결정 자석들을 포함한다. 현재 이들 가운데, 결정 그레인(crystal grain)들의 크기를 줄이려고 노력하면서, 고비용 중회토류 원소량이 저감(또는 제거)되는 나노결정 자석들이 특히 주목할 만하다.
- [0005] 상기 중회토류 원소들 가운데, 본 명세서에서는 대량으로 사용되는 디스프로슘이 논의되어 있다. 디스프로슘의 매장량은 대부분 중국이 차지하고 있고, 디스프로슘 및 기타 토류 금속들의 제조와 수출을 중국이 제한하고 있기 때문에, 디스프로슘의 상품 가격은 2011년도에 있어서 급증하였다. 이에 따라, 디스프로슘의 양을 줄이면서 보자력 성능을 확보하는 저-디스프로슘 자석, 및 여하한 디스프로슘을 사용하지 않고도 보자력 성능을 확보하는 무-디스프로슘 자석들의 개발은 주요 과제의 하나로 되어 있다. 이는 나노결정 자석들에 주목하는 관심도를 높이는 주된 요인이다.
- [0006] 나노결정 자석들의 제조방법이 요약되어 있다. 예컨대, Nd-Fe-B계 금속 용융물(metal melt)이 급속도로 응고되고, 그 결과 나노크기의 미세분말이 가압 소결되어, 소결체(sintered body)를 생성하게 된다. 상기 소결체 상에 자기 이방성(magnetic anisotropy)을 가하여 성형체(compact)를 생성하는 열간 소성 가공(hot plastic working)이 실시된다.
- [0007] 나노결정 자석으로 이루어진 회토류 자석들은, 고보자력 성능을 갖는 중회토류 원소를 상기 성형체에 포함하는 각종 기술들을 이용하여 제조된다. 예로는 일본특허출원공보 제2011-035001호(JP-2011-035001 A) 및 일본특허출원공보 제2010-114200호(JP-2010-114200 A)에 개시된 제조방법들을 들 수 있다.
- [0008] 우선, JP-2011-035001 A에는 디스프로슘 및 테르븀 중 적어도 하나를 함유하고 있는 증착 물질(evaporation material)을 열간 소성-가공된 성형체 상으로 증발시켜, 상기 성형체의 표면으로부터 입계 확산(grain boundary diffusion)을 유도하는 제조 방법이 개시되어 있다.
- [0009] 이 제조 방법의 핵심 조건은, 증착 물질 증발 단계에 있어서의 대략 850℃ 내지 1050℃ 정도의 고온 처리이다. 이 고온 범위는, 잔류 보자력 밀도를 증대시키고 과도하게 빠른 결정 그레인 성장을 억제시키도록 규정되었다.
- [0010] 하지만, 열처리가 대략 850℃ 내지 1050℃ 정도의 온도 범위에서 실시되면, 결정 그레인들의 조대화(coarsening)가 나타나고, 그 결과 보자력이 감소할 가능성이 커지게 된다. 즉, 디스프로슘 및 테르븀이 입계 확산되더라도, 보자력을 충분히 증대시키는 것이 불가능하게 된다.
- [0011] 다른 한편으로, JP-2010-114200 A에는, 디스프로슘(Dy), 테르븀(Tb) 및 홀뮴(Ho) 가운데 적어도 하나의 원소, 또는 구리(Cu), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 인듐(In), 실리콘(Si), 인(P) 및 코발트(Co) 가운데 적어도 하나의 원소의 합금이 회토류 자석의 표면과 접촉 및 열처리되어, 상기 그레인 크기가 1 μm 를 초과하지 않는 방식으로 입계 확산을 하게 되는 제조 방법이 개시되어 있다.
- [0012] 여기서, JP-2010-114200 A에는, 열처리 동안의 온도가 500℃ 내지 800℃의 범위 내에 있는 경우, 결정 입계상(crystal grain boundary phase)에 대한 Dy 등에 의한 확산 효과와 열처리에 의한 결정 그레인 조대화 억제 효과 간에 우수한 밸런스가 달성되어, 보자력이 높은 회토류 자석의 획득을 더욱 용이하게 하는 것이 언급되어 있다. 더욱이, 그 각종 예시들에 있어서, Dy-Cu 합금의 사용 및 500℃ 내지 900℃에서의 열처리가 언급되어 있다. 하지만, 각종 예시들이 기재되어 있지만, 통상적인 85Dy-15Cu 합금의 용점이 대략 1100℃ 정도이기 때문에, 이러한 금속 용융물을 회토류 자석 안으로 확산 및 침투시키기 위해서는, 대략 1000℃ 이상에서의 고온 처리가 요구된다. 그 결과, 결정 그레인들의 조대화를 억제하는 것이 불가능하게 된다.
- [0013] 그러므로, JP-2010-114200 A에서 500℃ 내지 800℃의 범위 내에서의 열처리 중인 합금은 고상(solid phase)이고, Dy-Cu 합금 등은 고상 확산에 의해 회토류 자석 내에서 확산되기 때문에, 이러한 확산이 시간이 걸린다는 것을 쉽게 이해할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명은 고용점 중회토류 원소를 함유하고 있는 개질 합금(modified alloy)을 입계상 안으로 확산시킬 때 결정 그레인들의 조대화가 고온 분위기에서 발생한다는 사실과 이러한 개질 합금의 고상 확산이 시간이 걸린다는 사실의 관점에서 고안되었다.

- [0015] 본 발명은 종래의 희토류 자석들의 제조 방법들과는 달리, 희토류 자석 성형체를 침투시키기 위하여 저온들에서의 보자력(특히, 고온 분위기에서의 보자력)을 증대시키는 개질 합금을 유도할 수 있고, 이에 따라 보자력이 높으면서도 자화가 비교적 높은 희토류 자석들을 제조할 수 있는 제조방법을 제공한다.
- 과제의 해결 수단**
- [0016] 본 발명에 따른 희토류 자석의 제조방법은, 나노결정 조직(structure)을 갖는 RE-Fe-B 주상(여기서, RE는 네오디뮴 및 프라세오디뮴 중 적어도 하나임) 및 상기 주상 주위에 위치한 RE-X 합금의 입계상(여기서, X는 금속 원소임)로 형성되는 소결체에, 이방성을 주는 열간 소성 처리를 행하여 성형체를 제조하는 제1단계; 및 상기 성형체의 보자력을 증가시키는 RE-Y-Z 합금(여기서, Y는 전이금속 원소이고, Z는 중희토류 원소임)을 상기 입계상과 함께 용융시키고, RE-Y-Z 합금 용융물을 상기 성형체의 표면으로부터 액상 침투시켜 희토류 자석을 제조하는 제2단계를 포함하는 것을 요지로 한다.
- [0017] 본 발명의 제조방법에 있어서는, 종래의 개질 합금들보다 훨씬 더 낮은 용점을 갖는 개질 합금이 사용되고, 입계상 및 개질 합금이 함께 용융되어, 상기 개질 합금의 용융물을, 용융 상태에 있는 상기 입계상 안으로 액상 침투시키게 된다. 그 결과, 이는 특히 고온 분위기(예컨대, 150℃ 내지 200℃)에서 보자력이 높고, 또한 자화가 비교적 높은 나노결정 자석들의 제조방법이 된다.
- [0018] 우선, 희토류 자석을 구성하는 조성의 용융물은 액체 퀀칭(liquid quenched)되어, 미세 결정 그레인들로 이루어진 급냉 리본(rapidly cooled ribbon)을 제조하게 된다. 그 후, 이것은 다이(die) 안으로 로딩되고, 편치를 이용한 압력의 인가 하에 소결되어 고화(consolidated)됨으로써, 나노결정 조직을 갖는 RE-Fe-B 주상(여기서, RE는 네오디뮴(Nd) 및 프라세오디뮴(Pr) 중 적어도 하나이고, 보다 상세하게는, Nd, Pr 및 Nd-Pr 가운데 하나 또는 둘 이상임) 및 상기 주상 주위의 RE-X 합금(여기서, X는 금속 원소임)으로 이루어진 입계상으로 이루어진 등방성 소결체(isotropic sintered body)를 제공하게 된다.
- [0019] 다음으로, 상기 소결체는 이방성을 가하도록 열간 소성 가공을 겪게 되어, 성형체를 제공하게 된다. 이러한 열간 소성 가공 시에는, 가공 온도 및 가공 시간 이외에, 소성 변형 속도(plastic strain rate)의 조정도 중요한 파라미터이다.
- [0020] 이러한 성형체의 입계상을 구성하는 RE-X 합금 또한 상기 주상의 성분(ingredient)들에 따라 다르다. 예를 들어, RE가 Nd인 경우들에 있어서, 상기 RE-X 합금은, Nd-Co, Nd-Fe, Nd-Ga, Nd-Co-Fe 및 Nd-Co-Fe-Ga 중 어느 하나와 같은, 코발트(Co), 철(Fe) 및 갈륨(Ga) 중 적어도 하나와 Nd의 합금이거나, 또는 그들의 2이상의 혼합물일 수도 있고, Nd-리치(rich) 상태에 있다. RE가 Pr인 경우들에 있어서는, RE가 Nd인 경우들과 유사하게, 상기 RE-X 합금이 Pr-리치 상태에 있을 수도 있다.
- [0021] 본 발명자들은 Nd-Co, Nd-Fe, Nd-Ga, Nd-Co-Fe 및 Nd-Co-Fe-Ga, 및 이들이 혼합(admixture)되어 존재하는 입계상들의 용점은 대략 600℃ 부근에 있는 것으로 식별하였다(대략 550℃ 내지 대략 650℃ 정도의 범위, 그 성분들과 비율들로 인해 다소 편차가 있기 때문에). 더욱이, 상기 주상의 그레인 크기는 50 nm 내지 300 nm의 범위에 있는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 상기 주상의 평균 그레인 크기가 대략 200 nm 정도이다. 이는 이러한 그레인 크기 범위를 갖는 주상이 나노결정 자석들에 적용되는 경우들에 있어서, 상기 그레인 크기가 증가하지 않는다는 본 발명자들의 지견을 토대로 한 것이다.
- [0022] 다음으로, 이러한 성형체를 구성하는 입계상이 용융되므로, 개질 합금인 RE-Y-Z 합금(여기서, Y는 전이금속 원소이고, Z는 중희토류 원소임)이 상기 성형체 표면으로부터 액상 침투하게 된다. 이에 따라, 상기 RE-Y-Z 합금 용융물이 상기 성형체의 용융-상태 입계상으로 침투되는 한편, 상기 성형체의 내부에서 조직적 변화들이 일어나, 보자력이 증대된 희토류 자석을 제조하게 된다.
- [0023] 상기 성형체의 표면으로부터 상기 액체-상태 입계상 안으로 액상 침투될 용융-상태 RE-Y-Z 합금으로서, 상기 입계상과 유사한 용점을 갖는 Nd 합금을 선택함으로써, 대략 600℃ 내지 대략 650℃의 범위에 있는 Nd 합금의 용융물은 상기 용융-상태 입계상 안으로 침투된다. 그 결과, Dy-Cu 합금 등이 상기 입계상 내에서 고상 확산되는 경우에 비해, 확산 효율 및 확산 속도가 현저하게 상승하여, 상기 개질 합금의 확산이 단시간 내에 달성될 수 있게 된다.
- [0024] RE-Y-Z 합금(여기서, Y는 전이금속 원소이고, Z는 중희토류 원소임)을 이용함으로써, 종래의 제조방법들과서와 같이 Dy 등의 중희토류 원소가 단독으로 확산 및 침투되는 경우들과, Dy-Cu 합금 등의 전이금속 원소와 중희토류 원소의 합금이 확산 및 침투되는 경우들에 비해 용점이 크게 낮아질 수 있다는 것을 발견하였다.

- [0025] 적용될 수도 있는 "전이금속 원소들"은, 예를 들어 Cu, Fe, Mn, Co, Ni, Zn 및 Ti 중 어느 하나를 포함한다. 적용될 수도 있는 "중희토류 원소들"은, 예컨대 Dy, Tb 및 Ho 중 어느 하나를 포함한다.
- [0026] RE-Y-Z 합금(여기서, Y는 전이금속 원소이고, Z는 중희토류 원소임)을 이용함으로써, 지금까지 Dy 합금 등이 적어도 1000℃의 고온 분위기에서 확산 및 침투되는 경우들에 비해, 훨씬 더 낮은 대략 600℃ 정도의 온도 조건들 하에 개질 합금의 침투가 실시될 수 있다. 그 결과, 상기 주상(결정질 그레인들)의 조대화가 억제될 수 있는데, 이는 또한 보자력의 증대에 기여한다. 특히, 대략 600℃ 정도의 온도 조건들 하에 개질 합금의 침투 또한 바람직하게 간주될 수도 있는데, 그 이유는 소결 자석들과 달리, 나노결정 자석들은 대략 800℃의 고온 분위기에서 대략 10분 동안 놓여질 때 상기 결정 그레인들의 확연한 조대화를 겪기 때문이다. 70Dy-30Cu 합금이 사용되는 경우들에 있어서도, 이것은 790℃의 용점을 갖기 때문에, 대략 800℃ 정도의 고온 처리가 요구되어, 상기 결정 그레인들의 조대화를 억제하는 것이 불가능하게 된다.
- [0027] 예를 들면, Nd-Cu-Dy 합금이 사용되는 경우, 상기 합금의 용점이 그 내부의 성분 비율에 따라 상이하지만(예컨대, 합금 60Nd-30Cu-10Dy의 용점은 533℃이고, 합금 50Nd-30Cu-20Dy의 용점은 576℃임), 이러한 개질 합금들은 대체로 600℃ 보다 낮은 용점들을 가지므로; 상기 합금은 상기 입계상과 유사한 낮은 용점을 가진다.
- [0028] 상기 성형체의 내부에서의 조직의 변화에 관해서는, 열간 소성 가공을 겪은 성형체에 있어서, 상기 조직은 종종 결정 그레인이 배향(orientation) 방향에 수직인 평탄화된 형상을 가지는 상태에 있고, 이방성의 축(axis of anisotropy)에 실질적으로 평행한 입계들은 만족되거나 휘어져 있으며, 특정 면(specific plane)들로 이루어지지 않는 경향이 있다. 반대로, 상기 개질 합금의 용융물이 상기 용융-상태 입계상 안으로의 액상 침투를 겪는 경우, 시간이 경과함에 따라, 상기 결정 그레인들의 계면들이 분명해지고, 상기 결정 그레인들 간의 자기 디커플링(magnetic decoupling)이 진행되며, 보자력이 증가한다. 하지만, 이러한 조직의 변화의 과정에서, 이방성의 축에 평행한 결정 그레인들의 측면들은 아직 특정 면들이 아니다.
- [0029] 상기 성형체의 내부에서의 조직의 변화가 완료되는 단계에서는, 상기 그레인들이 이방성의 축에 수직인 방향에서 볼 때 평면 형상이 직사각형 또는 근사적으로 직사각형인 형상이 되도록 하는 형상을 가지고, 상기 결정 그레인의 표면들은 저-지수(Miller 지수) 평면들로 둘러싸인 다면체(육면체(직각 프리즘), 팔면체, 또는 그와 유사한 입체)이 된다. 예를 들어, 육면체의 경우에는, 본 발명자들은 배향의 축이 (001)면(쉬운 자화의 방향(c 축)은 육면체의 상하면들임)에 형성되고, 측면들은 (110), (100) 또는 그와 유사한 면지수들로 형성되는 것으로 정하였다.

발명의 효과

- [0030] 상기 설명에서 이해할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 희토류 자석들의 제조방법은, 저-용점 개질 합금인 RE-Y-Z 합금(여기서, Y는 전이금속 원소이고, Z는 중희토류 원소임)을 이용하여, 나노결정 조직을 갖는 RE-Fe-B 주상(여기서, RE는 Nd 및 Pr 중 적어도 하나임) 및 상기 주상 주위에 위치한 RE-X 합금의 입계상으로 이루어진 소결체에 열간 소성 가공을 행하여 얻어진 성형체의 용융-상태 입계상 안으로 개질 합금 용융물을 액상 침투시키게 된다. 그 결과, 상기 주상을 구성하는 나노결정 그레인들의 조대화가 억제될 수 있게 되어, 나노결정 그레인들 간의 자기 디커플링이 상기 개질 입계상에서 정밀하게 달성할 수 있게 되므로, 자화도 양호한 희토류 자석들을 제조할 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 본 발명의 특징, 장점, 그리고 기술적 및 산업적 현저성은, 동일한 부호들이 동일한 요소들을 나타내는 첨부 도면들을 참조하여, 후술하는 본 발명의 예시적인 실시예들의 상세한 설명에 기재될 것이다.
- 도 1의 (a), (b) 및 (c)는 본 발명의 희토류 자석들의 제조방법의 일 구현예에 있어서의 제1단계를, 도 1의 (a), (b) 및 (c) 순서로 예시하고 있는 개략도이다.
- 도 2의 (a)는 도 1의 (b)에 도시된 단계를 통해 얻어진 소결체의 마이크로구조를 도시한 도면이고, 도 2의 (b)는 도 1의 (c)에서의 성형체의 마이크로구조를 도시한 도면이다.
- 도 3의 (a)는 본 발명의 희토류 자석들의 제조방법의 일 구현예에 있어서의 제2단계를 예시한 도면이고, 도 3의 (b)는 개질 합금에 의한 조직의 개질 중의 희토류 자석의 마이크로구조를 도시한 도면이며, 도 3의 (c)는 개질 합금에 의한 조직의 개질이 완료된 희토류 자석의 마이크로구조를 도시한 도면이다.
- 도 4는 개질 합금의 확산 전후의 자화 및 보자력에 관한 실험 결과들을 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이하, 본 발명의 희토류 자석의 제조방법의 구현예들을 첨부 도면들과 연계하여 설명한다.
- [0033] 도 1의 (a), (b) 및 (c)는, 본 발명의 희토류 자석의 제조방법의 일 구현예에 있어서의 제1단계를 예시한 개략도들이고, 도 3의 (a)는 본 발명의 희토류 자석의 제조방법에 있어서의 제2 단계를 예시한 도면이다. 또한, 도 2의 (a)는 도 1의 (b)에 도시된 소결체의 마이크로구조를 도시한 도면이고, 도 2의 (b)는 도 1의 (c)에서의 성형체의 마이크로구조를 도시한 도면이다. 또한, 도 3의 (b)는 개질 합금에 의한 조직의 개질 중의 희토류 자석의 마이크로구조를 도시한 도면이고, 도 3의 (c)는 개질 합금에 의한 조직의 개질이 완료된 희토류 자석의 마이크로구조를 도시한 도면이다.
- [0034] 도 1의 (a)에 도시된 바와 같이, 합금 잉곳(ingot)은 감압(50 kPa 이하) 아르곤 가스 분위기 하에 노(도시되지 않음)에서의 단일-롤 멜트 스피닝(single-roll melt spinning) 처리에 의해 용융된 고주파 인덕션(induction)이다. 다음으로, 급냉 리본(B)는 이러한 희토류 자석을 부여하는 조직을 갖는 용융물을 구리 롤(R) 상으로 분무하여 제조되고, 상기 리본(B)은 조분쇄(coarsely ground)된다.
- [0035] 도 1의 (b)에 도시된 바와 같이, 상기 조분쇄된 급냉 리본(B)는, 카바이드 다이(D) 및 상기 다이(D)의 중공 내부를 통해 슬라이딩하는 카바이드 펀치(P)에 의해 형성된 공동(cavity) 안으로 로딩된 다음, 상기 카바이드 펀치(P)로 그것에 대해 압력을 인가하면서, 압력 인가의 방향(X 방향)으로 전류를 통과시켜, 가열된다. 이러한 결과, 나노결정 조직(그레인 크기, 대략 50 nm 내지 대략 200 nm)을 갖는 Nd-Fe-B 주상 및 상기 주상 주위에 위치한 Nd-X 합금(여기서, X는 금속 원소임)으로 이루어진 소결체(S)가 제조된다.
- [0036] 여기서, 상기 입계상을 구성하는 Nd-X 합금은 Nd-리치 상태에 있고, Nd-Co, Nd-Fe, Nd-Ga, Nd-Co-Fe 및 Nd-Co-Fe-Ga 중 어느 하나와 같은, Co, Fe 및 Ga 중 적어도 하나의 합금으로 이루어지거나, 또는 그들의 2이상의 혼합물이다.
- [0037] 도 2의 (a)에 도시된 바와 같이, 상기 소결체(S)는, 입계상(BP)이 나노결정 그레인들(MP)(주상) 간의 갭들을 충전하는 등방성 결정 조직을 나타낸다. 이에 따라, 이러한 소결체(S)에 이방성을 부여하기 위해서는, 도 1의 (c)에 도시된 바와 같이, 카바이드 펀치(P)가 상기 소결체(S)의 길이 방향(도 1의 (b)에서는, 수평 방향이 길이 방향으로서의 역할을 함)으로의 단면(endfaces)과 직접 접촉하게 하고, 상기 카바이드 펀치(P)에 의해 가압하면서(X 방향으로), 열간 소성 가공이 실시된다. 이에 따라, 도 2의 (b)에 도시된 바와 같이, 결정 조직이 이방성 나노결정 그레인들(MP)인 성형체(C)가 제조된다(상기 공정이 제1단계로서의 역할을 함).
- [0038] 압축률이 대략 10% 이상인 경우들에서와 같이, 열간 소성 가공으로 인한 가공율(압축률; compressibility)이 큰 경우, 이를 "열간 강 가공(hot intensive working)" 또는 간단히 "강 가공"이라고 부를 수도 있다.
- [0039] 도 2의 (b)에 도시된 성형체(C)의 결정 조직에 있어서, 상기 나노결정 그레인들(MP)는 평탄화된 형상을 가지되, 이방성의 축과 실질적으로 평행한 계면들은 만곡되거나 휘어져 있고, 특정 면들로 구성되지 않는다.
- [0040] 다음으로, 도 3a에 도시된 바와 같이, 제조된 성형체(C)는 내부 히터가 갖춰진 고온의 노(H) 내부에 배치되고, Nd-Y-Z 합금(여기서, Y는 전이금속 원소이고, Z는 중희토류 원소임)으로 이루어진 개질 합금 M은 상기 성형체(C)와 접촉하게 되며, 상기 노의 내부는 고온 분위기 하에 놓여진다.
- [0041] 여기서는, Cu, Fe, Mn, Co, Ni, Zn 및 Ti 중 어느 하나가 전이금속 원소 Y로 적용될 수도 있고, Dy, Tb 및 Ho 중 어느 하나가 중희토류 금속 원소 Z로 적용될 수도 있다. 예시적인 예로서 Nd-Cu-Dy 합금 및 Nd-Cu-Tb 합금들을 들 수 있다.
- [0042] Nd-Co, Nd-Fe, Nd-Ga, Nd-Co-Fe, Nd-Co-Fe-Ga 또는 이들의 혼합물로 이루어진 입계상의 용점은, 그 성분 및 비율에 따라 다소 변하지만, 일반적으로는 600℃ 부근에 있다(이러한 편차를 고려하면, 상기 범위는 대략 550℃ 내지 대략 650℃ 정도임).
- [0043] Nd-Cu-Dy 합금 또는 Nd-Cu-Tb 합금이 개질 합금으로 사용되는 경우들에 있어서는, 이들이 600℃ 보다 높지 않은(대략 530℃ 내지 대략 580℃ 정도) 용점들을 가지기 때문에, 상기 용점들은 대략 상기 입계상(BP)의 용점 이하이다. 그러므로, 상기 고온의 노(H)의 내부를 600℃ 내지 650℃의 온도로 설정함으로써, 상기 입계상(BP)이 용융되고, 상기 개질 합금으로서의 역할을 하는 Nd-Cu-Dy 합금 또는 Nd-Cu-Tb 합금 또한 용융된다.
- [0044] 상기 용융된 Nd-Cu-Dy 합금 또는 Nd-Cu-Tb 합금 용융물은 그 후에 용융된 상태에 있는 입계상(BP) 안으로 액상 침투된다.

- [0045] 이러한 방식으로 상기 개질 합금 용융물은 상기 용융-상태 입계상(BP) 안으로 액상 침투되기 때문에, Dy-Cu 합금 등이 종래의 제조방법들에 있어서와 같이 입계상 안으로 고상 확산되는 경우들에서보다 확산 효율 및 확산 속도가 훨씬 더 양호하여, 상기 개질 합금의 확산이 단시간 내에 달성될 수 있게 된다.
- [0046] 상기 개질 합금 용융물이 상기 입계상 안으로 액상 침투되고, 소정의 시간이 경과하는 경우, 도 2의 (b)에 도시된 성형체(C)의 결정질 조직이 변하고, 상기 그레인들(MP)의 계면들이 도 3의 (b)에 도시된 바와 같이 뚜렷해지며, 그레인들(MP)의 자기 디커플링이 진행되어, 보자력이 증대되게 된다. 하지만, 도 3의 (b)에 도시된 개질 합금에 의한 조직적 개질의 과정에서는, 이방성의 축에 실질적으로 평행한 계면들이 형성되지 않는다(상기 계면들은 특정 면들로 이루어지지 않음).
- [0047] 상기 개질 합금에 의한 개질이 충분한 정도로 진행된 단계에서는, 이방성의 축에 실질적으로 평행한 계면들(즉, 특정 면들)이 도 3의 (c)에 도시된 바와 같이 형성되고, 상기 이방성의 축에 직교한 방향(도 3의 (c)가 보이는 방향)에서 볼 때 상기 그레인들(MP)의 형상이 직사각형이거나 또는 근사적으로 직사각형인 형상을 나타내는 회토류 자석(RM)이 형성된다.
- [0048] 이렇게 본 발명의 구현예들에 따른 제조방법에 의해 얻어진 회토류 자석들에 있어서는, 소결체에 이방성을 부여하기 위하여 열간 소성 가공을 실시하여 얻어진 성형체의 사용으로 인해, 또한 용융-상태 입계상 안으로의 Nd-Y-Z 합금(여기서, Y는 전이금속 원소이고, Z는 중회토류 원소임)으로 이루어진 개질 합금 용융물의 액상 침투로 인해라도, 열간 소성 가공으로 인해 발생하는 잔류 변형(residual strain)이 상기 개질 합금 용융물과의 접촉에 의해 제거되고, 또한 결정 그레인들의 크기의 저감 및 상기 결정 그레인들 간의 자기 디커플링의 촉진에 의해 보자력이 향상된다는 것을 나타내고 있다.
- [0049] 더욱이, 대략 입계상의 용점 이하 정도인 용점을 갖는 개질 합금이 사용되기 때문에, 대략 600℃ 내지 650℃의 비교적 낮은 온도에서 상기 입계상과 상기 개질 합금 양자 모두를 용융시킴으로써, 상기 나노결정 그레인들의 조대화가 억제되는데, 이 또한 보자력 향상에 기여한다.
- [0050] 본 발명자들은 상술된 본 발명의 제조방법을 적용하여 나노결정 자석들인 회토류 자석들을 제조하였고, 이와 유사하게 상기 입계상 안으로 침투되는 개질 합금으로서 종래의 개질 합금들을 이용하여 회토류 자석들을 제조하는 실험을 행하였다. 그들은 그 후에 상기 개질 합금의 확산 전후 양자 모두에, 각각의 시료들의 자화 및 보자력을 측정하였고, 그 결과들을 비교하였다.
- [0051] 본 구현예에 있어서의 시료들의 제조방법이 개시되어 있다. 우선, 상업적으로 이용가능한 급속 퀀칭된(quenched) Nd-Fe-B계 자기 분말(그레인 크기, 200 nm 이하, Nd 30wt%, Fe 64wt%, B 0.9wt%)을 이용하여, 상기 분말이 600℃의 유지 온도 및 5분의 유지 시간 동안 50 MPa의 유지 압력으로 성형 몰드(forming mold) 내에서 가압 소결되어, 소결체를 형성하였다.
- [0052] 이렇게 형성된 소결체는, 750℃의 가공 온도, 70%의 가공율 및 1/s의 변형 속도로 소성 가공되어, 상기 개질 합금의 확산 전의 성형체를 제조하였다.
- [0053] 상기 성형체의 상하면들은 개질 합금으로 코팅되었고, 상기 코팅된 성형체는 티타늄 용기(vessel) 내에 배치되었다. 상기 용기의 내부는 진공 배기되고, 아르곤 분위기 하에 배치되며, 상기 개질 합금의 확산/침투는 하기 표 1의 조건들 하에 2시간 동안 실시되어, 회토류 자석들을 제조하였다.
- [0054] 이렇게 제조된 시료들은 각각 펄스 여자형 자기 특성 측정 시스템(pulsed excitation-type magnetic property measurement system)을 이용하여 자기적으로 측정되었고, 확산 전후의 자화비율과 확산 전후의 보자력의 증대량이 측정되었다. 그 결과들이 하기 표 2 및 도 4에 나타내어진다.

표 1

	개질 합금 조성 (at%)	개질 합금 용점 (℃)	개질 합금 농도 (wt%)	처리 온도 (℃)
실시예 1	60Nd30Cu10Dy	533	5	650
실시예 2	60Nd30Cu10Dy	533	10	650
실시예 3	50Nd30Cu20Dy	576	5	650
실시예 4	60Nd30Cu10Tb	524	5	650
실시예 5	60Nd30Cu10Tb	524	10	650
비교예 1	70Nd30Cu	490	5	650

비교예 2	70Nd30Cu	490	10	650
비교예 3	70Dy30Cu	790	2	650
비교예 4	70Dy30Cu	790	2	800

표 2

	확산후 자화/ 확산전 자화 (확산 전/후의 자화비율)	보자력의 증대량 (kOe) (괄호안의 값은 kA/m 환산값)
실시예 1	0.95	4.2(334.3)
실시예 2	0.92	7.5(597)
실시예 3	0.95	7(557.2)
실시예 4	0.95	5.5(437.8)
실시예 5	0.93	8.8(700.5)
비교예 1	0.95	2(159.2)
비교예 2	0.9	4.3(342.3)
비교예 3	1	0(확산 없음)
비교예 4	0.95	2(159.2)

[0057] 실시예 1 내지 실시예 5 각각에 있어서, 그레인들의 거칠기(roughening)는 억제되고 있고(그들이 각각 그레인 크기가 500 nm를 넘는 일부 거친 그레인들을 포함할지라도, 각각의 경우에 있어서의 그레인 크기는 대략 200 nm 내지 300 nm 이하임), 자화의 감소가 억제됨과 함께보자력이 상승하고 있다는 것을 표 2 및 도 4로부터 알 수 있다.

[0058] 상기 비교예들에 관해서는, 비교예 1 및 비교예 2에 있어서, Nd-Cu 합금의 확산에 의하여보자력을 증대시키는 것이 가능하였다(비교예 2에서의보자력은 실시예 1에서와 거의 같음). 비교예 2에서는, 특히 자화의 감소가 현저하였다.

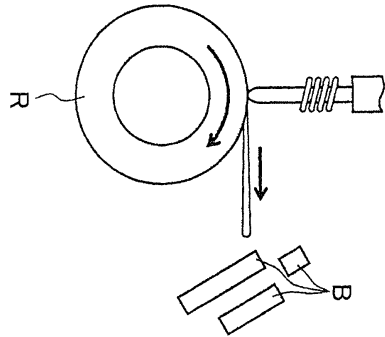
[0059] 비교예 3 및 비교예 4를 보면, Dy-Cu 합금의 확산 시의 가공 온도가 낮은 비교예 3의 경우에 있어서, 상기 개질 합금이 용융되지 않았고, 개질 합금이 충분히 입계상 안으로 확산되지 않았으며,보자력이 실질적으로 상승하지 않는 것을 알아냈다. 고온 가공이 실시된 비교예 4의 경우에 있어서는, 결정 그레인들이 1 μ m 이상의 크기까지 조대화해 이르렀고, 조직이 파괴되었으며,보자력의 상승이 적었다는 것을 알아냈다.

[0060] 이들 실험 결과들로부터, 상기 경계 상과 대략 동일하거나 작은 용점을 갖는 Nd-Cu-Dy 합금 또는 Nd-Cu-Tb 합금을 이용하고, 개질 합금의 용융물을 용융된 상태에 있는 상기 경계 상 안으로 액상 침투시킴으로써, 상기 그레인들의 조대화가 억제되는 것이 명백해졌다. 더욱이, Nd-Cu 등의 합금과 그레인들이 디커플링될 때, 이들 종류의 합금들이 농축되는 경우 Dy 또는 Tb의 레벨도 상승시킴으로써, 상기 그레인들 간의 디커플링 능력이 증대되어, 자화의 감소를 억제하면서보자력을 증대시키게 된다는 것을 알게 되었다.

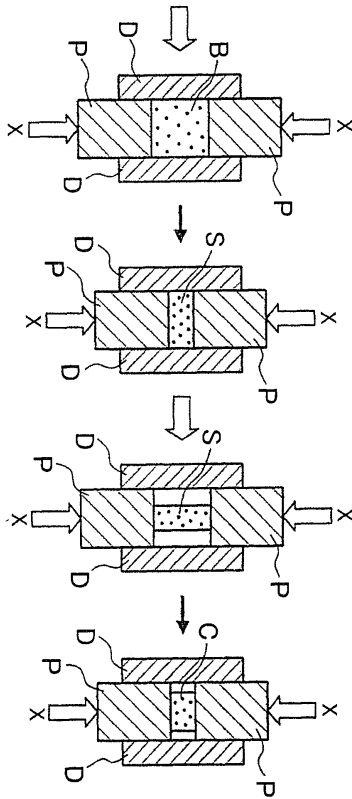
[0061] 본 발명의 구현예들은 첨부 도면들과 연계하여 상세히 서술되었다. 하지만, 본 발명의 구체적인 구성이 이들 구현예들로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 요지에서 벗어나지 않는 한 각종 설계 변형이 가능하다.

도면

도면1



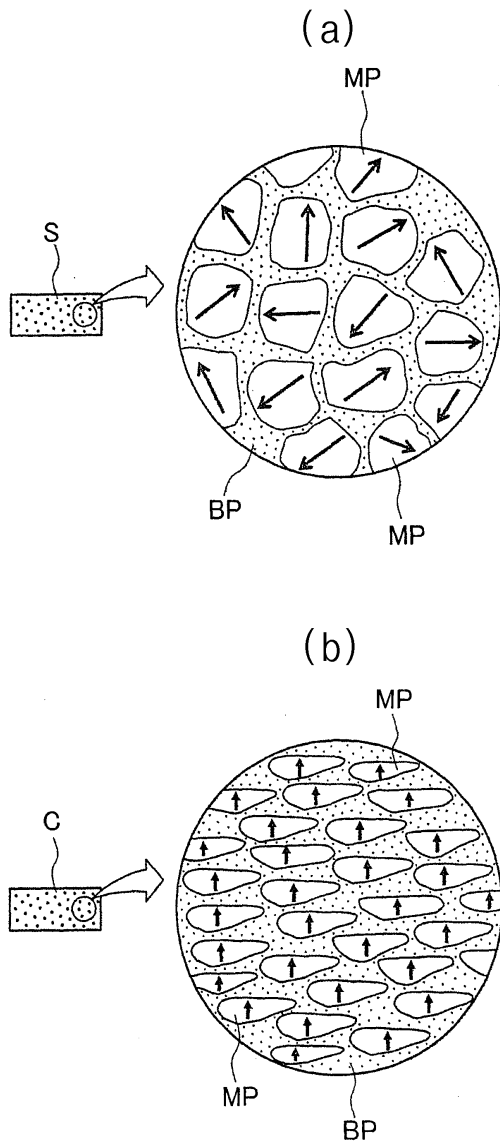
(a)



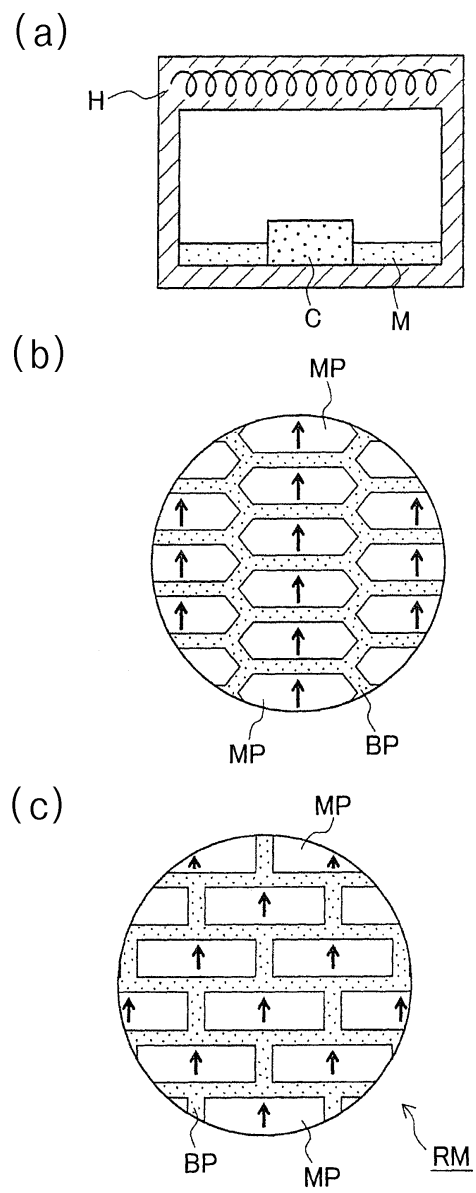
(b)

(c)

도면2



도면3



도면4

