



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0004479
(43) 공개일자 2018년01월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01F 41/02 (2006.01) B22F 3/12 (2006.01)
C22C 1/05 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
H01F 1/057 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01F 41/0246 (2013.01)
B22F 3/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0084068
(22) 출원일자 2016년07월04일
심사청구일자 2016년07월04일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이성래
서울특별시 강남구 언주로130길 30 동양파라곤아파트 101동 201호
배경훈
서울특별시 성북구 안암로 91 김상옥산부인과의원 309호
장태석
충청남도 천안시 동남구 청당2길 118 청당벽산블루밍아파트 101동 607호
(74) 대리인
이동건

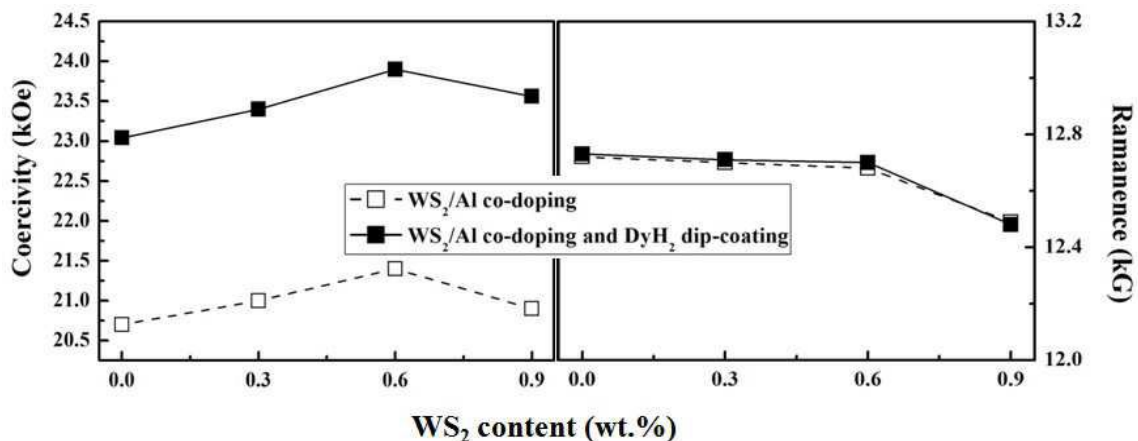
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 희토류계 소결 자석의 제조방법

(57) 요약

희토류계 소결 자석의 제조 방법에 있어서, 경희토류계 자석 원료 분말, 내화금속 황화물 분말 및 희토류-리치상(rare earth-rich phase)의 용점을 하강시킬 수 있는 용점 하강 금속 분말을 이용하여 성형체를 형성한다. 상기 성형체에 대하여 소결 공정을 수행하여 예비 소결체를 형성한다. 이후, 상기 예비 소결체를 중희토류계 물질이 용해된 소스 용액에 침지시켜 상기 예비 소결체의 표면에 코팅층을 형성한 후, 상기 코팅층이 형성된 예비 소결체에 대하여 어닐링 공정을 수행하여 소결체를 형성한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C22C 1/058 (2013.01)

C22F 1/00 (2013.01)

H01F 1/0577 (2013.01)

H01F 41/0293 (2013.01)

B22F 2301/45 (2013.01)

C22C 2202/02 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10043780

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 전략적 핵심소재 기술개발사업

연구과제명 80kw급 전기자동차 구동시스템용 희토류 저감형 고효율 자성소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 (주) 자화전자

연구기간 2015.11.01 ~ 2016.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

경희토류계 자석 원료 분말, 내화금속 황화물 분말 및 희토류-리치 상(rare earth-rich phase)의 용점을 하강시킬 수 있는 용점 하강 금속 분말을 이용하여 성형체를 형성하는 단계;

상기 성형체에 대하여 소결 공정을 수행하여 예비 소결체를 형성하는 단계;

상기 예비 소결체를 중희토류계 물질이 용해된 소스 용액에 침지시켜 상기 예비 소결체의 표면에 코팅층을 형성하는 단계; 및

상기 코팅층이 형성된 예비 소결체에 대하여 어닐링 공정을 수행하여 소결체를 형성하는 단계를 포함하는 희토류계 소결 자석의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 중희토류계 물질은 Dy, Tb, Ho, Sm, Gd, Er, Tm, Yb, Lu 및 Th에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 희토류계 소결 자석의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 경희토류계 자석 원료 분말은 Nd, B 및 Fe를 함유하는 희토류계 소결 자석의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서 상기 소결 공정은 1000 내지 1,100°C의 온도 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 희토류계 소결 자석의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 내화금속 황화물은 황화 텅스텐 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 희토류계 소결 자석의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 어닐링 공정은,

800 내지 950°C의 제1 열처리 공정 및 400 내지 600°C의 제2 열처리 공정을 포함하는 다단 열처리 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 희토류계 소결 자석의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 용점 하강 금속은 구리, 알루미늄, 망간 또는 은을 포함하는 것을 특징으로 하는 희토류계 소결 자석의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 희토류계 소결 자석의 제조 방법에 관한 것으로, 상세하게, 중희토류계 원소의 사용량을 감소할 수 있으면서도 개선된 보자력을 갖는 희토류계 소결 자석의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에너지적이 4MGoe인 페라이트계 자석에 비해서, 란타넘계 코발트 자석은 5배, 네오디뮴계 자석은 9배 정도로 보자력을 갖는 우수한 특성을 가진다. 따라서, 모터나 발전기, 고성능화나 에너지 절약을 위해 네오디뮴계 자석이

활용되고 있으며, 특히 하이브리드나 수소 연료 자동차의 구동 모터로 희토류계 소결 자석에 대한 관심이 높아지고 있다.

[0003] 일 예로, 성형체를 소결하고 어닐링함으로써 희토류계 자석이 제조된다. 이때, 석출상 대부분이 결정립들 사이의 입계에 분포됨에 따라, 상기 어닐링 공정에서 입계의 성장이 효과적으로 제어될 수 있다. 따라서, 결정립의 지나친 성장에 따른 희토류계 소결 자석의 잔류자화 감소를 억제하고 나아가 희토류계 소결 자석의 보자력을 향상시킬 수 있다.

[0004] 하지만, 상기 석출상은 역자구의 핵 생성 영역(reverse domain nucleation region)으로 작용할 수 있다. 따라서, 희토류계 소결 자석의 보자력 향상을 효과적으로 증대시키는 데 그 한계가 있다.

[0005] 따라서, 결정립의 성장을 효과적으로 제한하면서 동시에 보자력 향상의 극대화를 도모할 수 있는 연구가 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 결정립 성장을 제한하면서 동시에 보자력을 개선할 수 있는 희토류계 소결 자석의 제조 방법에 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 희토류계 소결 자석의 제조 방법에 있어서, 경희토류계 자석 원료 분말, 내화금속 황화물 분말 및 희토류-리치 상(rare earth-rich phase)의 용점을 하강시킬 수 있는 용점 하강 금속 분말을 이용하여 성형체를 형성한다. 상기 성형체에 대하여 소결 공정을 수행하여 예비 소결체를 형성한다. 이후, 상기 예비 소결체를 중희토류계 물질이 용해된 소스 용액에 침지시켜 상기 예비 소결체의 표면에 코팅층을 형성한 후, 상기 코팅층이 형성된 예비 소결체에 대하여 어닐링 공정을 수행하여 소결체를 형성한다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 중희토류계 물질은 Dy, Tb, Ho, Sm, Gd, Er, Tm, Yb, Lu 및 Th에서 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 경희토류계 자석 원료 분말은 Nd, B 및 Fe를 함유할 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 있어서 상기 소결 공정은 1000 내지 1,100°C의 온도 범위에서 수행될 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 내화금속 황화물은 황화 텅스텐 물질을 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 어닐링 공정은, 800 내지 950°C의 제1 열처리 공정 및 400 내지 600°C의 제2 열처리 공정을 포함하는 다단 열처리 공정을 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 용점 하강 금속은 구리, 알루미늄, 망간 또는 은을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 희토류계 소결 자석의 제조 방법에 따르면, 내화금속 황화물을 첨가한 성형체를 소결하고 어닐링함으로써 희토류계 자석을 제조한다. 따라서, 내화 금속으로 이루어진 석출상 대부분이 결정립들 사이의 입계에 분포됨에 따라, 상기 어닐링 공정에서 입계의 성장이 효과적으로 제어될 수 있다. 이와 동시에 중희토류계 물질이 소결체 내로 입계 확산함에 따라 보자력을 효과적으로 증대시킬 수 있다.

[0015] 나아가, 중희토류계 금속을 함유한 소스 용액을 이용한 침지 공정 및 어닐링 공정에서 중희토류계 원소들이 입계 확산(grain boundary diffusion)이 이루어진다. 이로써, 중희토류-리치 코어셀 형태의 미세구조가 형성됨에 따라 입계에서 역자구 핵생성이 억제되고 나아가 보자력이 증대될 수 있다.

[0016] 한편, 내화금속 황화물 및 용점 하강 원소(예; 알루미늄, 구리, 은 등)가 혼합 분말에 첨가됨으로써, 희토류-리치 입계상의 연속성과 균질성이 개선됨으로써, 희토류 응집 산화물상의 형성이 억제되어 중희토류계 원소의 입계 확산 깊이가 증대된다. 따라서, 희토류계 원소-리치 상(rare-earth element-rich phase)의 형성이 효과적으로 억제될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 텅스텐 황화물의 함유량의 변화에 따른 실시예 1 내지 3 및 비교예 1내지 5에 따라 제조된 희토류계 소결 자석들 각각의 보자력 및 잔류자기를 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 비교예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 희토류계 소결 자석들 각각에 대한 주사 전자 현미경 사진들이다.
- 도 3은 비교예4 및 실시예2에 따라 제조된 희토류계 소결 자석들 각각에 대한 주사 전자 현미경 사진들 및 매핑 이미지들이다.
- 도 4은 비교예4 및 실시예2에 따라 제조된 희토류계 소결 자석들 각각에 대한 투과 전자 현미경 사진들이다.
- 도 5는 비교예들 1과 4 및 실시예 2에 따라 제조된 희토류계 소결 자석들 각각에 대한 히스테리시스 그래프이다.
- 도 6은 비교예1 및 실시예2에 따라 제조된 희토류계 소결 자석들 각각에 대하여 중희토류계 금속의 입계 확산 깊이를 나타내는 매핑 이미지들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 첨부된 도면에 있어서, 대상물들의 크기와 양은 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대 또는 축소하여 도시한 것이다.
- [0019] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.
- [0020] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "구비하다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0021] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0022] **희토류계 소결 자석의 제조 방법**
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 희토류계 소결 자석의 제조 방법에 따르면, 희토류계 자석 원료 분말, 내화금속 황화물 분말 및 용점 하강 금속 분말을 이용하여 성형체를 형성한다.
- [0024] 상기 성형체를 형성하기 위하여, 경희토류계 자석 원료 분말은 Nd, B 및 Fe를 함유한다. 또한, 상기 희토류계 원소로 Dy, Tb, Ho, Sm, Gd, Er, Tm, Yb, Lu 및 Th에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 원소를 더 포함할 수 있다.
- [0025] 일 예로, 희토류계 소결 자석 원료 분말은 $Nd_xFe_yB_z$ ($x=1.5$ 내지 2.5 인 실수, $y=13.5$ 내지 14.5 인 실수, z 는 0.95 내지 1.1 인 실수) 분말 또는 $Nd_xFe_yB_z$ ($x=1.5$ 내지 2.5 인 실수, $y=13.5$ 내지 14.5 인 실수, z 는 0.95 내지 1.1 인 실수)에서 Fe의 총량을 100원자%로 하여, 2.0 내지 3.0 원자%의 Fe에 해당하는 전이원소(M)를 함유하는 분말일 수 있다.
- [0026] 경희토류계 소결 자석 원료 분말은 1 내지 $10\mu m$ 범위의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 이로써, 후속하는 소결 공정에서 입자성장 및 치밀화를 위해 충분한 구동력을 제공하며 원료간 균일하고 균질한 반응이 발생할 수 있도록,

- [0027] 상기 경희토류계 자석 원료 분말은, 해당 경희토류계 원소들을 유도 용해(induction melting)시켜 합금화하고 스트립-캐스팅한 후 분말화하여 경희토류계 자석 원료 분말을 형성할 수 있다.
- [0028] 상기 내화금속 황화물 분말은 예를 들면, 니오븀 황화물, 몰리브덴 황화물, 텅스텐 황화물 및 탄탈륨 황화물을 들 수 있다. 특히, 상기 내화금속 황화물로서 황화 텅스텐 물질이 이용될 수 있다.
- [0029] 상기 내화금속 황화물 분말은, 전체 성형체의 중량 대비 0.3 내지 0.9 중량%의 비율로 혼합될 수 있다. 상기 내화금속 황화물 분말이 0.9 중량%를 초과할 경우, 후속하는 소결 공정에서 내화금속이 함유된 석출상이 입계에서 보다 입내(그레인)에 많이 형성되어 자석의 입자성장 억제 효과는 오히려 감소한다. 그러므로 WS_2 함량이 0.9 wt.%를 초과할 경우, 그 자기적 특성이 악화될 수 있다.
- [0030] 반면에, 상기 내화금속 황화물 분말은, 전체 성형체의 중량 대비 0.3 중량%의 비율 미만일 경우, 결정립의 미세화를 효과적으로 달성할 수 없다.
- [0031] 상기 용점 하강 원소의 예로는 알루미늄, 구리, 은 등을 들 수 있다. 즉, 상기 용점 하강 원소는 결정립들 사이의 입계상을 이루는 희토류계 원소-리치 상(rare-earth element-rich phase)의 용점을 하강시킬 수 있다.
- [0032] 따라서, 후속하는 어닐링 공정에서, 희토류계 원소-리치 상의 유동성이 증대되어 균일한 입계상이 형성된다. 따라서, 주상 간의 상호 교환 결합이 억제됨으로써 상기 희토류계 소결 자석의 보자력이 증대될 수 있다.
- [0033] 상기 희토류계 자석 원료 분말, 내화금속 황화물 분말 및 용점 하강 금속 분말을 혼합하여 혼합물을 형성한다. 이후, 상기 혼합물을 가압하여 성형체를 형성한다.
- [0034] 보다 상세하게는, 성형체 제조는 몰드(성형틀)에 혼합물을 투입한 후 200 내지 400 MPa 압력으로 압축 성형하여 제조될 수 있다. 성형체는 소결 자석의 용도에 적합한 형상을 가질 수 있으며, 그 형상에 제한은 없으나, 일 예로, 육면체(정육면체 내지 직육면체) 또는 디스크 형상을 가질 수 있다. 그러나, 본 발명이 성형체의 형상에 의해 한정될 수 없음은 물론이다.
- [0035] 이후, 상기 성형체에 대하여 소결 공정을 수행하여 예비 소결체를 형성한다.
- [0036] 상기 소결 공정에서의 소결 온도는 1,000 내지 1,100℃로 조절될 수 있다. 이에 따라, 후속하여 형성되는 소결체가 보다 균일한 그레인 및 그레인 바운더리(입계)를 가질 수 있다.
- [0037] 특히, 상기 소결 공정에서 내화금속 황화물은 내화 금속 및 황으로 분리된다. 후속하는 어닐링 공정에서, 내화 금속으로 이루어진 석출상 대부분이 결정립들 사이의 입계에 분포하게 된다. 상기 어닐링 공정에서 입계의 성장이 효과적으로 제어될 수 있다. 따라서, 결정립의 지나친 성장에 따른 희토류계 소결 자석의 잔류자화 감소를 억제하고 나아가 희토류계 소결 자석의 보자력을 향상시킬 수 있다.
- [0038] 또한, 내화금속 황화물이 소결 공정에서 분해되어 형성된 황 원소는 중희토류계 원소-리치 상(RE-rich phase)과 반응하여 새로운 중희토류계 원소-산소-황(RE-O-S) 상을 형성하게 된다. 따라서, 비자성상을 가짐에 따라 보자력에 기여하지 못하는 Nd-Dy-O 상과 같은 중희토류계 원소-리치 상(RE-rich phase)의 형성이 억제됨으로써, 중희토류계 원소의 소비량이 절감되는 절감 효과를 확보할 수 있다.
- [0039] 상기 예비 소결체를 중희토류계 금속이 함유된 소스 용액에 침지하여 상기 예비 소결체의 표면에 코팅층을 형성한다.
- [0040] 상기, 소스 용액은 무수알콜에 위와 같은 성분으로 구성되는 중희토류계 화합물 또는 중희토류계 합금분말을 15 내지 25 wt%로 혼합하여 제조되는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 20 wt%로 혼합하여 제조될 수 있다. 즉, 소스 용액은 상기 희토류계 화합물 또는 상기 희토류계 합금분말을 무수알콜과 1:4 비율로 혼합하여 제조될 수 있다.
- [0041] 구체적으로, 불활성 가스가 주입된 챔버 내에 소스 용액을 마련하고 상기 예비 소결체를 소스 용액에 담그는 방식으로 제공될 수 있다. 여기서, 사용되는 불활성 가스는 아르곤(Ar) 가스이며, 상기 희토류계 벌크는 소스 용액에 1분 동안 담겨 표면코팅 처리될 수 있다.
- [0042] 상기 코팅층이 형성된 예비 소결체에 대하여 어닐링 공정을 수행하여 소결체를 형성한다.
- [0043] 상기 어닐링 공정은, 800 내지 950℃의 제1 열처리 공정 및 400 내지 600℃의 제2 열처리 공정을 포함하는 다단 열처리 공정을 포함할 수 있다.

- [0044] 제1열처리 공정이 수행된 후, 제1열처리 온도보다 상대적으로 낮은 온도에서 수행되는 제2열처리를 포함할 수 있다. 즉, 제2 열처리 공정에서, 소결 자석의 미세구조를 개선시키기 위한 열처리일 수 있다.
- [0045] 상기 어닐링 공정은 진공 또는 불활성 분위기에서 수행될 수 있다. 이때, 진공 분위기는 1×10^{-4} 내지 1×10^{-7} torr의 압력일 수 있고, 불활성 분위기는 아르곤, 질소, 헬륨 또는 이들의 혼합 가스 분위기일 수 있다.
- [0046] 상기 제1 열처리 공정의 공정 시간은 제1도핑된 소결체의 표면 영역에 너무 두꺼운 셸이 형성되어 자성 특성을 감소시키지 않도록 할 수 있는 시간이면 족하다. 구체적인 일 예로, 제1 열처리 공정은 1시간 내지 3시간 동안 수행될 수 있다. 비 한정적인 일 예로, 제2 열처리 공정은 1시간 내지 3시간 동안 수행될 수 있다.
- [0047] 이하, 네오디뮴계 소결 자석을 제조 대상으로 한 실시예를 제공하나, 이는 본 발명에 따른 방법의 우수함을 실험적으로 입증하고, 본 발명의 보다 명확한 이해를 돕기 위해 제공되는 것이며, 본 발명이 아래 제시되는 실시예에 의해 한정되어 해석될 수 없음은 물론이다.
- [0048] **실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 5**
- [0049] 29중량% Nd, 3중량% Dy, 1중량% B, 2.5중량%의 M(M=Cu, Al, Co 또는 Nb) 및 나머지 중량% Fe의 조성을 만족하도록 Al, Nd, Fe, Fe₃B, Cu, Co, Al, Nd 및 Nb를 칭량하고 혼합한 후, 유도 용해(induction melting)시켜 합금화하고 스트립-캐스팅한 후 수소 처리하여 평균 입경이 5 μ m인 자석 원료 분말을 제조하였다.
- [0050] 제조된 자석 원료 분말에 황화 텅스텐 분말 및 알루미늄 분말을 혼합하여 혼합 분말을 제조하였다. 상기 알루미늄 분말은 0.1중량%의 중량비로 혼합되었다. 또한, 황화 텅스텐 분말은 약 2 μ m의 입경을 가졌다. 황화 텅스텐 분말의 중량비를 증가시키에 따라 황화 텅스텐 분말의 중량비가 0.3 중량%(실시예 1), 0.6 중량%(실시예 2) 및 0.9 중량%(실시예 3)로 조절되었다. 한편, 황화 텅스텐 분말이 혼합되지 않는 경우(비교예1)가 있다.
- [0051] 이어서, 제조된 혼합 분말을 직육면체형 몰드에 투입한 후 300 Mpa로 일축 가압하여 15.0 mm(길이) x 11.0 mm(폭) x 14.1 내지 14.5 mm(높이)의 크기를 갖는 벌크를 제조하였다.
- [0052] 제조된 벌크를 진공 분위기(1×10^{-5} ~ 1×10^{-7} torr)에서 1,060℃로 4시간동안 소결하여 예비 소결체를 제조하였다.
- [0053] 이어서, 상기 예비 소결체를 소스 용액 내에 침지하는 침지 공정이 수행되어 상기 예비 소결체 표면에 코팅층을 형성하였다. 이때 소스 용액은 회토류계 화합물 중 하나인 DyH₂ 화합물을 무수알콜과 1:4 비율로 혼합하여 제조하였다.
- [0054] 상기 황화 텅스텐 분말의 중량비가 0.0 중량%(비교예1), 0.3 중량%(실시예 1), 0.6 중량%(실시예 2) 및 0.9 중량%(실시예 3)로 조절된 예비 소결체에 대하여 침지 공정이 수행되었다.
- [0055] 상기 코팅층이 형성된 예비 소결체에 대하여 어닐링 공정을 수행하였다. 상기 어닐링 공정에 따른, 진공 분위기(1×10^{-5} 내지 1×10^{-7} torr)에서 900℃로 2시간동안 제1 열처리한 후, 다시 500℃로 2시간동안 제2 열처리 공정이 수행되어 회토류계 소결 자석을 제조하였다.(비교예1 및 실시예들 1 내지 3)
- [0056] 한편, 상기 침지 공정이 생략된 채 후속하는 어닐링 공정이 수행되어 회토류계 소결 자석이 제조되었다(비교예들 2 내지 5).
- [0057] 상기 실시예들 및 비교예들에서 제조된 회토류계 소결 자석에 대한 분석에 있어서, 자기적 특성 측정은 B-H 히스테리시스 루프 트레이서(hysteresis loop tracer) 장비를 이용하여 분석하였다. 소결 자석의 밀도는 아르키메데스 변위법으로 측정되었다. 미세 구조에 관하여는 주사 전자 현미경 장비(JXA-8500F)를 이용하였다. 평균 결정립의 크기 및 분포에 관한 측정은 이미지 분석기(UTHSCSA Image Tool)를 이용하였다. 상비교 및 상확인을 위하여 EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) 및 고해상도 투과 전자 현미경이 사용되었다.
- [0058] 도 1은 텅스텐 황화물의 함유량의 변화에 따른 실시예 1 내지 3 및 비교예 1내지 5에 따라 제조된 회토류계 소결 자석들 각각의 보자력 및 잔류자기를 나타낸 그래프이다.
- [0059] 도 1을 참고하면, 비교예 2 내지 비교예5와 같이 텅스텐 황화물(WS₂)의 첨가량이 증가함에 따라 보자력이 20.6에서 21.4 kOe로 증가함을 알 수 있다. 나아가, 실시예 1 내지 3과 같이 예비 소결체를 추가적으로 회토류계 금속을 포함하는 소스 용액에 침지하는 침지 공정 및 어닐링 공정이 수행됨에 따라 잔류자화의 감소 없이 보자력이 23.4 내지 23.9 kOe로 증가한다. 특히, 0.6 중량%의 텅스텐 황화물이 첨가된 경우(실시예2) 보자력이

23.9kOe 로 최대값을 가짐을 확인할 수 있다.

- [0060] 반면에, 텅스텐 황화물이 첨가되지 않은 경우(비교예1), 침지 공정이 수행된 희토류계 자석이 22.9kOe 보자력을 가짐을 알 수 있다.
- [0061] 도 2는 비교예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 희토류계 소결 자석들 각각에 대한 주사 전자 현미경 사진들이다.
- [0062] 도 2를 참조하면, 텅스텐 황화물을 첨가하지 않은 비교예1에 따른 희토류계 소결 자석 및 0.6 중량%의 텅스텐 황화물이 첨가된 실시예2에 따른 희토류계 소결 자석 간의 결정립 크기 및 표준 편차를 확인하였다.
- [0063] 확인 결과, 비교예1에 따른 희토류계 소결 자석은 7.56 μm 의 결정립 크기 및 2.28 μm 표준 편차를 가진다. 반면에, 0.6 중량%의 텅스텐 황화물이 첨가된 실시예2에 따른 희토류계 소결 자석은 6.35 μm 의 결정립 크기 및 1.30 μm 표준 편차를 가진다. 따라서, 0.6 중량%의 텅스텐 황화물이 첨가된 실시예2에 따른 희토류계 소결 자석이 감소되고 균일한 결정립 크기를 가짐을 알 수 있다.
- [0064] 도 3은 비교예4 및 실시예2에 따라 제조된 희토류계 소결 자석들 각각에 대한 주사 전자 현미경 사진들 및 매핑 이미지들이다.
- [0065] 도 3을 참조하면, 비교예4에 따라 제조된 희토류계 소결 자석은 입계를 따라 분포된 텅스텐 석출상이 확인된다.
- [0066] 반면에, 실시예2에 따라 제조된 희토류계 소결 자석은 입계를 따라 디스플로숨-리치 코어셀 구조가 확인된다. 따라서, 디스플로숨 원자가 침지 공정을 통하여 확산되는 입계 확산이 이루어진 것을 확인할 수 있다. 이로써, 입계의 이방성 자계가 개선되며 반면에 역자구 핵생성의 가능성이 감소함을 알 수 있다.
- [0067] 도 4는 비교예4 및 실시예2에 따라 제조된 희토류계 소결 자석들 각각에 대한 투과 전자 현미경 사진들이다.
- [0068] 도 4를 참조하면, 투과 전자 현미경(Transissive Electron Microscopy) 사진을 이용하여 0.6 중량% WS_2/Al 첨가된 희토류계 소결 자석(비교예4) 및 0.6 중량% WS_2/Al 첨가되고 DyH_2 를 포함하는 소소 용액을 이용하는 침지 공정을 통하여 입계 확산이 이루어진 희토류계 소결 자석(실시예2)에 대한 입계 부근에서 미세 구조를 분석하였다.
- [0069] WS_2/Al 첨가된 희토류계 소결자석(비교예 4)의 경우, 입계에 형성된 W-Fe-B 석출상으로 인해 응력 자계(Strain field)가 발생하였다. 이는, 주상($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$)과 WFeB 석출상과의 결정 부정합도(8.5 %)가 증가되어 응력 자계가 발생하였고 이러한 부분에서 역자구 핵생성이 발생함을 알 수 있다.
- [0070] 반면, DyH_2 입계확산(GBDP) 처리된 희토류계 소결자석(실시예2)의 경우, WFeB 석출상이 존재함에도 불구하고 응력 자계가 발견되지 않았다. 이방성 자계가 높은 디스플로숨(Dy)이 입계에 분포함에 따라 효과적으로 역자구 핵생성을 제어하고 보자력 증가를 극대화 함을 알 수 있다.
- [0071] 도 5는 비교예들 1과 4 및 실시예 2에 따라 제조된 희토류계 소결 자석들 각각에 대한 히스테리시스 그래프이다.
- [0072] 도 5를 참조하면, WS_2/Al 도핑된 희토류계 소결 자석(비교예4), WS_2/Al 도핑되고 DyH_2 입계 확산된 희토류계 소결 자석(실시예2) 및 DyH_2 입계 확산된 희토류계 소결 자석(비교예1)에 대한 2사분면 demagnetization curve를 통해, 보자력(Coercivity)과 핵생성 자계(Nucleation field)에 관한 특성을 비교한다.
- [0073] 이때, Nd-Fe-B 소결자석의 보자력 기구는 역자구 핵생성이다. 또한, 핵생성 자계는 역자구 핵생성이 형성 되었을 때의 자계를 나타낸다. 이러한 분석을 통하여, WFeB 석출상 영역이 역자구 핵생성으로 작용하고 DyH_2 입계확산을 통해 개선되었는지를 확인할 수 있다. 따라서, 핵생성 영역이 감소하면, 핵생성 자계와 보자력이 증가하는 것이다.
- [0074] WS_2/Al 도핑된 희토류계 소결 자석(비교예4)의 경우, 핵생성 자계가 18.04 kOe이고 보자력은 21.4 kOe 이다. 그 결과 핵생성 자계/보자력의 ratio는 0.84 이다.
- [0075] 반면, WS_2/Al 도핑되고 DyH_2 입계 확산된 희토류계 소결 자석(실시예2)의 경우, 핵생성 자계/보자력의 ratio는 0.90 이다. 따라서, 실시예2의 소결 자석에 있어서, 역자구 핵생성의 영역이 효과적으로 감소됨을 알 수 있다.
- [0076] 도 6은 비교예1 및 실시예2에 따라 제조된 희토류계 소결 자석들 각각에 대하여 중희토류계 금속의 입계 확산

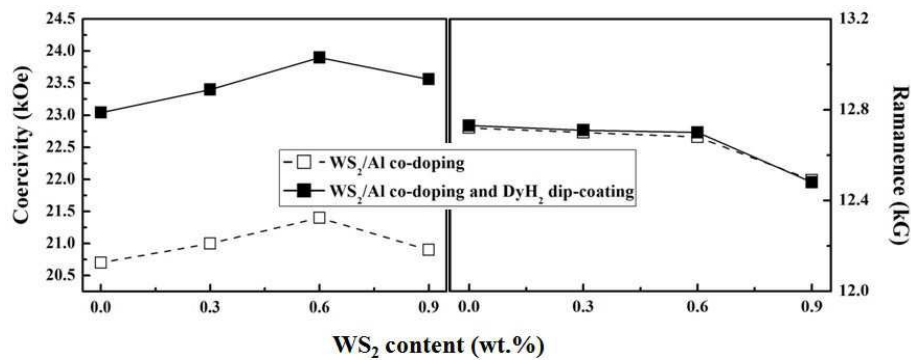
깊이를 나타내는 매핑 이미지들이다.

[0077] 도 6을 참조하면, DyH_2 입계 확산은 표면에서부터 입계를 따라 자석 내부로 Dy가 확산되기 때문에 Dy 확산 깊이가 제한될 수 있다. 하지만, WS_2 과 Al 분말을 동시에 첨가하여 제조된 예비 소결체의 경우, Nd-리치 입계상의 연속성과 균질성이 향상되고 희토류계 응집 산화물 상 형성이 억제된다. 따라서, Dy의 입계 확산 깊이도 향상됨을 알 수 있다.

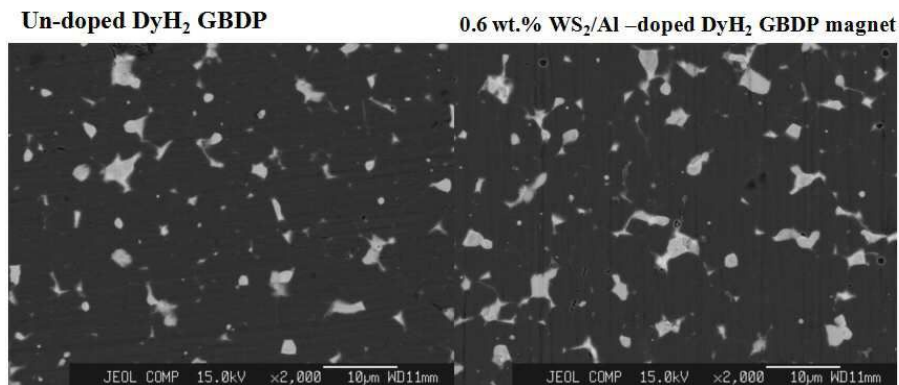
[0078] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1

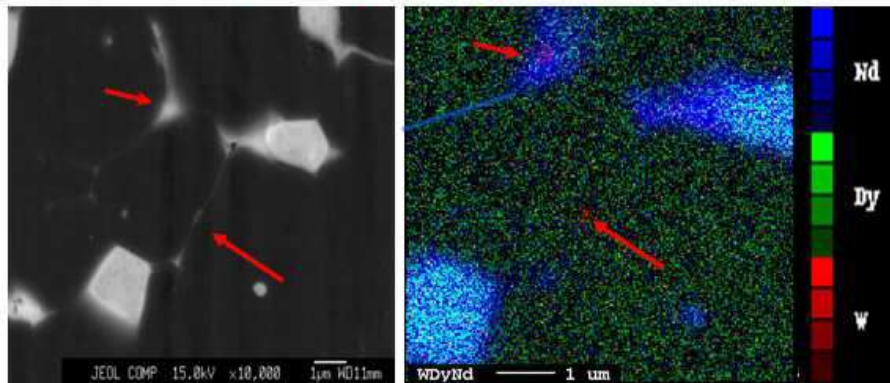


도면2

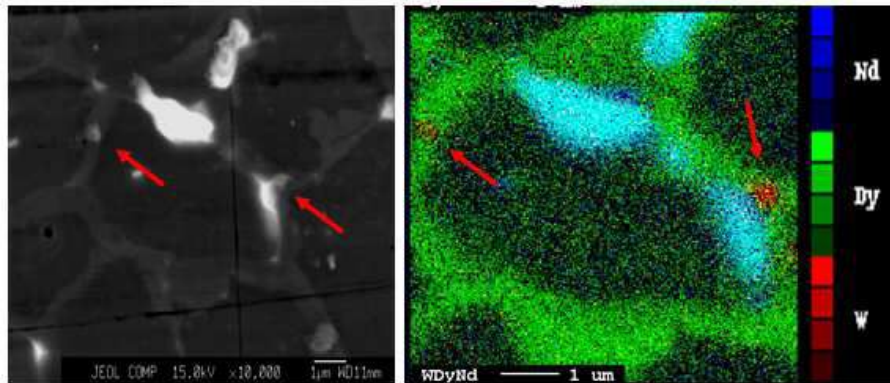


도면3

0.6 wt.% WS_2 /Al doped magnet

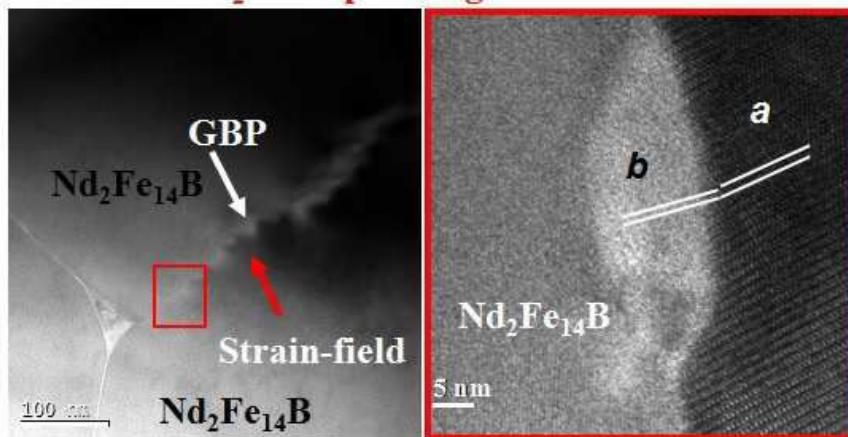


DyH_2 GBDP processed WS_2 /Al powder doped magnet

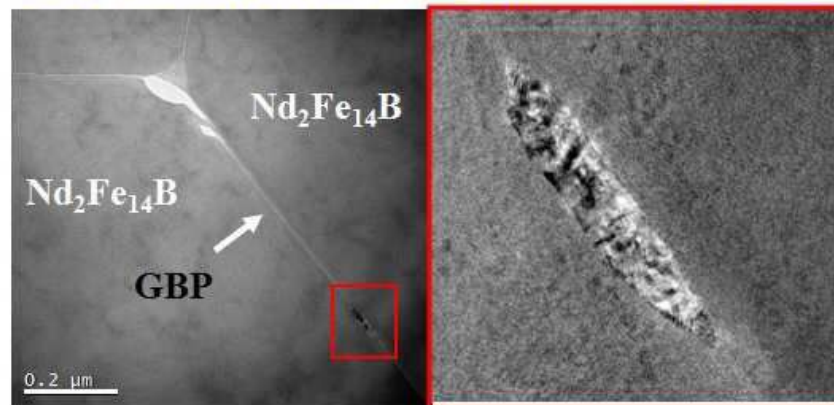


도면4

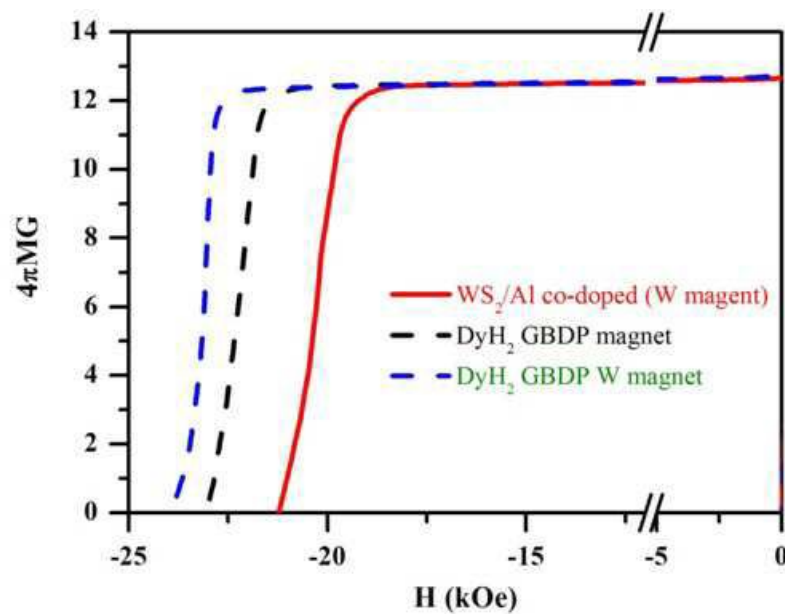
0.6 wt.% WS_2/Al doped magnet



DyH_2 GBDP processed WS_2/Al powder doped magnet



도면5



도면6

