(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년05월30일
(11) 등록번호 10-1269408
(24) 등록일자 2013년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 9/16 (2006.01) *H01F 1/06* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0112314
(22) 출원일자 2012년10월10일
심사청구일자 2012년10월10일
(56) 선행기술조사문헌
JP05163510 A*
KR1020120003183 A*
JP2000336405 A
KR1020110086240 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
이정구
경상남도 창원시 진해구 석동푸르지오 아파트 112-401
유지훈
부산광역시 동래구 명륜동 명륜쌍용예가 101-1804
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이성재

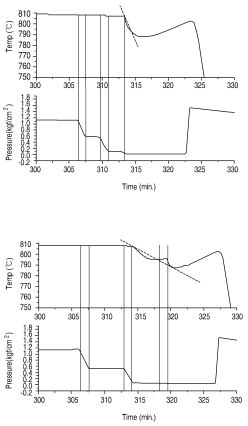
전체 청구항 수 : 총 5 항 심사관 : 안영웅

(54) 발명의 명칭 **수소방출및재결합단계를 포함하는 희토류-철-보론계 희토류자성분말의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명에 의한 수소방출및재결합단계를 포함하는 R-Fe-B계 희토류자성분말의 제조방법은, R-Fe-B계 희토류자성분말을 튜브로(tube furnace)에 장입한 후 가열하는 제1가열단계와, 상기 튜브로(tube furnace)에 수소를 채우고 튜브로의 온도를 일정하게 유지시키는 수소화단계와, 상기 튜브로 내부의 수소를 배기하는 탈수소단계와, 상기 튜브로 내부에 아르곤 가스를 충진하는 아르곤충진단계와, 아르곤 가스가 충진된 튜브로를 가열하는 제2가열단계와, 상기 튜브로 내부에 수소를 채운 후 일정 온도를 유지하여 상분해하는 상분해단계와, 상기 튜브로 내의 수소를 방출하여 흡열반응이 3분을 초과하도록 제어하고 15분 이상 실시하여 R-Fe-B계 희토류자성분말을 제조하는 수소방출및재결합단계와, 상기 R-Fe-B계 희토류자성분말을 냉각하는 냉각단계로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도5



(72) 발명자

조영상

경상남도 창원시 성산구 가음동 재료연구소아파트 507호

백연경

경상남도 창원시 가음정동 재료연구소 아파트

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10041134
부처명	지식경제부
연구사업명	소재원천기술개발사업
연구과제명	단자구 크기 수준의 입도제어를 통한 차세대 모터용 70(MGOe+kOe)급 Dy-free Nd계 영구자석 소재 개발
주관기관	한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간	2011.12.01 ~ 2012.11.30

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

R-Fe-B계 희토류자성분말을 튜브로(tube furnace)에 장입한 후 가열하는 제1가열단계와,

상기 튜브로(tube furnace)에 수소를 채우고 튜브로의 온도를 일정하게 유지시키는 수소화단계와,

상기 튜브로 내부의 수소를 배기하는 탈수소단계와,

상기 튜브로 내부에 아르곤 가스를 충진하는 아르곤충진단계와,

아르곤 가스가 충진된 튜브로를 가열하는 제2가열단계와,

상기 튜브로 내부에 수소를 채운 후 일정 온도를 유지하여 상분해하는 상분해단계와,

상기 튜브로 내의 수소를 방출하여 흡열반응이 3분을 초과하도록 제어하고 15분 이상 실시하여 R-Fe-B계 희토류자성분말을 제조하는 수소방출및재결합단계와,

상기 R-Fe-B계 희토류자성분말을 냉각하는 냉각단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 수소방출및재결합단계를 포함하는 R-Fe-B계 희토류자성분말의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 수소방출및재결합단계는 수소방출속도를 지연시켜 결정립크기를 감소시키는 과정임을 특징으로 하는 수소방출및재결합단계를 포함하는 R-Fe-B계 희토류자성분말의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 제1가열단계는 아르곤분위기에서 100 ~ 400℃까지 승온하는 과정임을 특징으로 하는 수소방출및재결합단계를 포함하는 R-Fe-B계 희토류자성분말의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 제2가열단계는 700 ~ 900℃까지 승온하는 것을 특징으로 하는 수소방출및재결합단계를 포함하는 R-Fe-B계 희토류자성분말의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 냉각단계에서 R-Fe-B계 희토류자성분말은 급냉처리됨을 특징으로 하는 수소방출및재결합단계를 포함하는 R-Fe-B계 희토류자성분말의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 HDDR(수소화/Hydrogenation-상분해/Disproportionation-수소방출/Desorption-재결합/Recombination)공법에서 수소방출및재결합단계 중 수소 방출 속도를 제어하여 재결합 반응시간을 지연하고 반응 중 급격한 온도 저하를 차단함으로써 보자력(Hci) 및 잔류자화(Br)가 향상되도록 한 수소방출및재결합단계를 포함하는 희토류-철-보론계 희토류자성분말의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 에너지 사용 저감 및 환경친화형 녹색성장사업이 새로운 이슈로 급부상하면서 자동차산업에서는 화석원료를 사용하는 내연기관을 모터와 병행하여 사용하는 하이브리드차 또는 환경친화형 에너지원인 수소 등을 대체에너지로 활용하여 전기를 발생시키고 모터를 구동하는 연료전지차에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 이들 환경친화형 자동차들은 전기에너지를 이용하여 구동되기 때문에 영구자석형 모터 및 발전기가 필연적으로 채용되고 있고, 자성소재 측면에서는 에너지 효율을 더욱 향상시키기 위하여 더욱 우수한 경자기 성능을 나타내는 희토류 영구자석에 대한 기술적 수요가 증가하는 추세이다.

[0004] 또한, 자동차의 연비개선을 위한 다른 측면으로는 자동차 부품의 경량화 및 소형화를 실현하여야 하는데, 예를 들어 모터의 경우 경량화 및 소형화 실현을 위해 모터의 설계변경과 더불어 영구자석 소재를 기존에 사용되던 페라이트보다 우수한 자기적 성능을 나타내는 희토류 영구자석으로 대체하는 것이 필수적이다.

[0005] 이론적으로 영구자석의 잔류자속밀도는 소재를 구성하는 주상의 포화자속밀도, 결정립의 이방화 정도 및 자석의 밀도 등의 조건에 의하여 결정되며, 잔류자속밀도가 증가할수록 자석은 외부로 보다 센 자력을 발생시킬 수 있기 때문에 다양한 응용분야에서 기기의 효율과 성능을 향상시키는데 이점이 있다.

[0006] 또한, 영구자석의 자기적 특징 중에 보자력은 열, 반대방향 자장, 기계적 충격 등 자석을 탈자 시키려는 환경에 대응하여 영구자석의 고유성능을 유지하게 하는 역할을 하기 때문에 보자력이 우수하면 내환경성이 양호하여 고온응용기기, 고출력기기 등에 사용 가능할 뿐만 아니라, 자석을 얇게 제조하여 사용할 수 있기 때문에 무게가 감소하여 경제적인 가치가 높아지게 된다. 이와 같이 우수한 자기적 성능을 나타내는 영구자석소재로는 R-Fe-B계 희토류자석이 알려져 있다.

[0007] 하지만 희토류 영구자석은 고가의 희토류원소를 주원료로 사용하게 되므로 페라이트자석보다 제조비용이 높아 희토류자석을 채용함에 따라 모터의 가격상승 부담이 증가할 뿐만 아니라 희토류원소의 매장량이 다른 금속에 비하여 풍부하지 못한 자원적인 제한요소가 있기 때문에, 희토류자석의 활용분야를 확대하고 원활한 수급문제를 해결하기 위해서는 폐기되는 희토류자석의 재활용 등에 의한 저가의 자석제조방법의 발명이 필요로 한다.

[0008] 한편, R-Fe-B계 희토류자석은 R-Fe-B합금을 출발원료로 이용하여 소결자석 또는 본드자석 형태로 제조된다.

[0009] 희토류 소결자석의 경우 일반적인 분말야금 공정 및 가공에 의하여 제조되며 생산과정에서 약 30 ~ 40%의 스크랩이 발생하고 있으나 (2008년 기준 연간 스크랩 발생량 : 58,000톤/년 ×0.35 =20,300톤/년), 이들 고가의 희토류자석 스크랩은 거의 재사용되지 못하고 단지 정련에 의하여 희토류를 추출하여 사용하는 과정을 거치게 되므로 재활용을 위한 추가 공정비용이 요구된다.

[0010] 따라서, 위와 같은 희토류 소결자석 제조공정에서 발생하는 공정스크랩, 불량품 혹은 폐기되는 제품에서 회수된 희토류 소결자석 제품 등 저가의 출발원료를 사용하여 저가형 희토류본드자석용 분말로 재활용하려는 시도가 진행되고 있다.

[0011] 예컨대 대한민국 공개특허 제 10-2012-0003183호에는 본드자석용 R-Fe-B계 분말을 제조함에 있어, 제조원가를 획기적으로 절감하기 위하여 출발원료로서 희토류 소결자석 스크랩을 사용한 기술이 개시되어 있다.

[0012] 상기 기술은 HDDR (수소화/Hydrogenation-상분해/Disproportionation-수소방출/Desorption-재결합/Recombination)공법을 이용하여 분말의 보자력과 열 안정성을 향상시키고자 한 기술로서, 희토류 소결자석 생산과정에서 발생하는 공정스크랩, 불량품 혹은 폐기되는 제품에서 회수된 희토류소결자석 제품 등 저가의 출발원료를 사용하여 수소화, 상분해 및 수소방출과정을 진행한 후, 재결합과정을 진행하게 된다.

[0013] 그러나 상기와 같은 종래 기술에 따르더라도 12.35(kOe)의 보자력과, 5.18(kG)의 잔류자속밀도를 가지므로 자기적 성능을 높이기 위해서는 보자력과 잔류자속밀도가 보다 향상됨이 바람직하다.

[0014] 즉, 도 1은 종래 기술에 따른 공정 개략도로서, 도면의 화살표가 가리키는 곳을 살펴보면, 재결합이 시작되는 온도범위에서 수소가스가 순간적으로 방출되면서 재결합 반응시 흡열 반응에 의해 2~3분 만에 온도가 급격하게 하락하고, 도 2와 같이 결정립 크기가 증가하게 되며, 이방화율이 낮아져 자기적 성능을 향상시키는데 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명은 HDDR(수소화/Hydrogenation-상분해/Disproportionation-수소방출/Desorption-재결합/Recombination)공법에서 수소방출및재결합단계 중 수소 방출 속도를 제어하여 재결합 반응시간을 지연하고 반응 중 급격한 온도 저하를 차단함으로써 보자력(Hci) 및 잔류자화(Br)가 향상되도록 한 수소방출및재결합단계를 포함하는 희토류-철-보론계 희토류자성분말의 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명에 의한 HDDR공법 중 수소방출및재결합단계 제어방법은, HDDR(수소화/Hydrogenation-상분해/Disproportionation-수소방출/Desorption-재결합/Recombination)공법에서 수소방출및재결합단계 중 흡열반응 시간이 3분을 초과하도록 수소 방출 속도를 제어하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 상기 수소방출및재결합단계는 수소 방출 속도를 늦추어 결정립크기를 감소시키는 과정임을 특징으로 한다.

[0018] 상기 수소방출및재결합단계는, 15분이상 실시하는 것을 특징으로 한다.

[0019] 본 발명에 의한 수소방출및재결합단계를 포함하는 R-Fe-B계 희토류자성분말의 제조방법은, R-Fe-B계 희토류자성분말을 튜브로(tube furnace)에 장입한 후 가열하는 제1가열단계와, 상기 튜브로(tube furnace)에 수소를 채우고 튜브로의 온도를 일정하게 유지시키는 수소화단계와, 상기 튜브로 내부의 수소를 배기하는 탈수소단계와, 상기 튜브로 내부에 아르곤 가스를 충진하는 아르곤충진단계와, 아르곤 가스가 충진된 튜브로를 가열하는 제2가열단계와, 상기 튜브로 내부에 수소를 채운 후 일정 온도를 유지하여 상분해하는 상분해단계와, 상기 튜브로 내의 수소를 방출하여 흡열반응이 3분을 초과하도록 제어하고 15분 이상 실시하여 R-Fe-B계 희토류자성분말을 제조하는 수소방출및재결합단계와, 상기 R-Fe-B계 희토류자성분말을 냉각하는 냉각단계로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0020] 상기 수소방출및재결합단계는 수소방출속도를 지연시켜 결정립크기를 감소시키는 과정임을 특징으로 한다.

[0021] 상기 제1가열단계는 아르곤분위기에서 서 100 ~ 400℃까지 승온하는 과정임을 특징으로 한다.

[0022] 상기 제2가열단계는 700 ~ 900℃까지 승온하는 것을 특징으로 한다.

[0023] 상기 냉각단계에서 R-Fe-B계 희토류자성분말은 급냉처리됨을 특징으로 한다.

[0024] 본 발명에 의한 R-Fe-B계 희토류자성분말은 상기와 같은 제조방법 중 어느 하나에 따라 제조됨을 특징으로 한다.

[0025] 상기 희토류 자성분말의 결정립 크기는 200 내지 300nm 인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에서는 HDDR(수소화/Hydrogenation-상분해/Disproportionation-수소방출/Desorption-재결합/Recombination)공법에서 수소방출및재결합단계 중 수소 방출 속도를 제어하여 재결합 반응시간을 지연하고 반응 중 급격한 온도 저하가 차단되도록 구성하였다.

[0027] 이에 따라 R-Fe-B계 희토류자성분말의 결정립 크기가 감소하고 계면특성이 향상되어 보자력(Hci) 및 잔류자화(Br) 값을 크게 향상시킬 수 있는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1 은 종래 기술에 따른 공정 개략도.

도 2 는 스트립캐스트와 몰드캐스트로 제조되고 분쇄된 분말을 종래의 HDDR(수소화/Hydrogenation-상분해/Disproportionation-수소방출/Desorption-재결합/Recombination)공법을 이용하여 제조된 R－Fe－B계 희토류 자성분말의 결정립 크기를 보인 전자현미경 사진.

도 3 은 스트립캐스트(SC)와 몰드캐스트(MC)로 제조되고 분쇄된 분말을 HDDR공법에 적용하되 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 수소방출및재결합단계를 적용하여 제조된 R－Fe－B계 희토류 자성분말의 결정립 크기를 보인 전자현미경 사진.

도 4 는 본 발명에 의한 R-Fe-B계 희토류자성분말의 제조방법을 나타낸 공정도.

도 5 는 본 발명의 바람직한 수소방출및재결합단계가 채택된 실시예1 및 실시예2의 튜브로 온도 변화 및 압력변화를 나타낸 그래프.

도 6 은 스트립캐스트(SC)와 몰드캐스트(MC)로 제조되고 분쇄된 분말을 HDDR공법에 적용하되 종래의 수소방출및재결합단계를 거친 비교예와 바람직한 실시예의 수소방출및재결합단계를 거친 실시예의 보자력 및 잔류자화를 비교한 그래프.

도 7 은 비교예와 실시예에 대한 감자곡선을 비교하여 나타낸 그래프.

도 8 은 실시예에 대하여 자성분말 크기를 변화시켰을 때 잔류자화의 크기 변화를 나타낸 그래프.

도 9 는 자성분말 크기가 200 ~ 300㎛일 때 측정된 이방화율을 나타낸 그래프.

도 10 은 자성분말 크기가 25 ~ 90㎛일 때 측정된 이방화율을 나타낸 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하 첨부된 도 3을 참조하여 본 발명에 의한 R-Fe-B계 희토류자성분말에 대하여 설명한다.

[0030] 도 3 은 스트립캐스트(SC)와 몰드캐스트(MC)로 제조되고 분쇄된 분말을 HDDR공법에 적용하되 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 수소방출및재결합단계를 적용하여 제조된 R-Fe-B계 희토류 자성분말의 결정립 크기를 보인 전자현미경 사진이다.

[0031] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0032] 따라서 본 명세서에 기재된 실시 예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0033] 도면과 같이 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 제조된 R-Fe-B계 희토류 자성분말은 300㎚이하의 결정립 크기를 가지며, 스트립캐스트(SC) 또는 몰드캐스트(MC) 후 분쇄한 자성분말을 HDDR(수소화/Hydrogenation-상분해/Disproportionation-수소방출/Desorption-재결합/Recombination)공법 중 수소방출및재결합단계(DR:S700)를 실시함으로써 제조 완료된다.

[0034] 즉, 상기 수소방출및재결합단계(S700)를 바람직하게 실시한 자성분말의 경우 결정립크기가 감소되며, 비교예인 도 2와 비교하더라도 결정립 크기의 감소 효과를 쉽게 확인할 수 있다.

[0035] 도 4는 본 발명에 의한 R-Fe-B계 희토류자성분말의 제조방법을 나타낸 공정도이다.

[0036] 도면과 같이, 상기 R-Fe-B계 희토류자성분말을 제조하는 방법은, R-Fe-B계 희토류자성분말을 튜브로(tube furnace)에 장입한 후 가열하는 제1가열단계(S100)와, 상기 튜브로(tube furnace)에 수소를 채우고 튜브로의 온도를 일정하게 유지시키는 수소화단계(S200)와, 상기 튜브로 내부의 수소를 배기하는 탈수소단계(S300)와, 상기

튜브로 내부에 아르곤 가스를 충진하는 아르곤충진단계(S400)와, 아르곤 가스가 충진된 튜브로를 가열하는 제2가열단계(S500)와, 상기 튜브로 내부에 수소를 채운 후 일정 온도를 유지하여 상분해하는 상분해단계(S600)와, 상기 튜브로 내의 수소를 방출하여 흡열반응이 3분을 초과하도록 제어하고 15분 이상 실시하여 R-Fe-B계 희토류자성분말을 제조하는 수소방출및재결합단계(S700)와, 상기 R-Fe-B계 희토류자성분말을 냉각하는 냉각단계(S800)를 순차적으로 실시하여 완성된다.

[0037] 상기 R-Fe-B계 희토류자성분말은 희토류소결자석 제조 공정에서 발생하는 공정스크랩, 불량품 혹은 폐기되는 제품에서 회수된 것 뿐만 아니라, 일반적인 합금도 적용 가능하며, 수십㎛ ~ 수㎜ 크기로 조분쇄하여 사용된다.

[0038] 출발물질인 희토류자성분말이 소결자석 스크랩으로 채택되는 경우 이미 소결과정을 거쳐 제조되었기 때문에 주상인 $R_2Fe_{14}B$ 상과 보조상인 R-rich 상이 균일하게 분포하는 미세조직을 이루고 있으며, 일반적으로 연자성상인 α-Fe를 함유하지 않기 때문에 별도의 균질화 처리 과정을 거치지 않는다.

[0039] 다만, 희토류자성분말이 몰드캐스트 합금과 스트립캐스트 합금, 특히 몰드캐스트 합금으로 채택된 경우에는 α-Fe상이 많이 존재하기 때문에 균질화 처리가 요구된다.

[0040] 이때 상기 R은 희토류 원소(rare earth elements)로, 주기율표의 17개 원소의 통칭이고, 스칸듐과 이트륨, 그리고 란탄족 원소 등이 있으며, 악티늄족 원소가 포함될 수 있다.

[0041] 그리고 상기 제1가열단계(S100)에 장입되는 희토류자성분말은 수십㎛ ~ 수㎜ 크기로 분쇄하는 것이 바람직하다.

[0042] 만약 상기 희토류자성분말을 수십㎛ 미만으로 조분쇄하는 경우에는 분말표면적이 증가하여 HDDR공정시 산소에 과다하게 노출되는 문제가 있고, 수㎜를 초과하는 경우에는 HDDR공정시 상변화에 의한 부피팽창 및 수축으로 분말 내부에 크랙(crack)이 발생하는 문제가 있다.

[0043] 상기 제1가열단계(S100)는 본 발명의 실시예에서 아르곤분위기에서 실시되었으며 200℃까지 승온하였다.

[0044] 상기 제1가열단계(S100) 이후에는 수소화단계(S200)가 실시된다. 상기 수소화단계(S200)는 튜브로(Tube furnace)에 장입된 희토류자성분말을 수소 분위기에서 가열하는 단계이다.

[0045] 상기 희토류자성분말은 $R_2Fe_{14}B$ + R-rich상으로 구성되어 있었다. 하지만 상기 수소화단계(S200)를 통해 수소와 결합하여 $R_2Fe_{14}BH_X$ + RH_X 의 수소화합물로 형성된다.

[0046] 이때 상기 수소화단계(S200)는 2×10^{-2} torr 이하의 진공상태로 유지하고 수소는 0.3 내지 2.0 atm 까지 충전하는 것이 바람직하다. 만약 상기 수소 압력이 0.3 atm 미만인 경우에는 HDDR 공정 반응이 충분히 일어나지 않는 문제가 있고, 2.0 atm 을 초과하는 경우에는 고압 수소가스 취급을 위한 별도의 장비를 구축해야 하므로 공정비용이 증가하는 문제가 있다.

[0047] 또한 상기 수소화단계(S200)의 튜브로 온도는 100 내지 400 ℃ 까지 상승시키는 것이 바람직하다. 만약, 상기 온도가 100℃ 미만인 경우에는 $R_2Fe_{14}BH_X$ + RH_X 의 수화물이 충분히 형성되지 못하는 문제가 있고, 400 ℃ 를 초과하는 경우에는 에너지 효율의 측면에서 과량의 에너지가 소모되는 문제가 있을 수 있다.

[0048] 또한, 수소가스 압력이 증가할수록 수소와 결합하는 반응온도가 증가하여 안정적으로 수소화합물을 형성하기 위한 온도를 감소시킬 수 있다.

[0049] 상기 수소화단계(S200) 이후에는 탈수소단계(S300)가 실시된다. 상기 탈수소단계(S300)는 튜브로 내부의 수소를 배기하는 과정이다.

[0050] 상기 탈수소단계(S300)가 완료되면 즉시 아르곤충진단계(S400)가 실시되며, 상기 튜브로 내부에 아르곤가스가 충진되면 제2가열단계(S500)가 실시된다.

[0051] 상기 제2가열단계(S500)는 아르곤 가스 분위기인 튜브로 내부의 온도를 700 내지 900 ℃ 까지 상승시키는 과정이며, 이후 상기 상분해단계(S600)가 실시된다.

[0052] 상기 상분해단계(S600)는 입자를 미세화하기 위한 과정으로, 수소화단계(S200)와 같이 동일한 수소분위기에서 튜브로 온도를 더욱 증가시키는 과정이다.

[0053] 보다 구체적으로, 상기 상분해단계(S600)는 입자의 미세화 및 이방화를 구현하기 위한 공정으로, 수소화단계(S200) 후에 $R_2Fe_{14}BH_X$ + RH_X 의 수소화합물상 분말을 상기 수소화단계(S200)와 동일한 수소압력에서 온도를 700

내지 900 ℃ 까지 온도를 더욱 상승시킴으로서 수소화합물상 분말이 수소를 더욱 흡수하여 하기 반응식 1에서 나타나는 것과 같이 초기 희토류자성분말을 구성하고 있는 상들과는 완전히 다른 세 개의 상으로 상분해가 일어난다.

[0054] <반응식 1>

[0055] $R_2Fe_{14}BH_X + RH_X + H_2 \rightarrow \alpha\text{-}Fe + Fe_2B + RH_X$

[0056] 이때, 상기의 온도가 700 ℃ 미만인 경우에는 상분해가 일어나지 않는 문제가 있고, 900 ℃ 를 초과하는 경우에는 분해된 상의 결정립이 성장하여 자기특성을 감소시키는 문제가 있다.

[0057] 상기 상분해단계(S600)가 완벽하게 수행되지 않으면, 초기 모합금의 조대한 결정립이 계속적으로 존재하여 영구자석 분말의 보자력이 저하되는 문제가 있을 수 있다.

[0058] 상기 상분해단계(S600)를 결정하는 변수에는 반응온도, 수소가스 압력 등이 있으며, 초기 스크랩의 성분 및 산소등 불순물의 오염정도에 따라 반응변수들의 최적조건이 달라지게 된다.

[0059] 이때 상기 상분해단계(S600)는 상기 온도를 한정한 것과 같은 이유로 30 내지 180분간 진행하는 것이 바람직하다. 30분 미만인 경우에는 상분해가 제대로 일어나지 않는 문제가 있고, 180분을 초과하는 경우에는 분해된 상의 결정립이 성장하여 자기특성을 감소시키는 문제가 있다.

[0060] 상기 상분해단계(S600)가 완료되면 실시되어 상분해가 완료되면 $\alpha\text{-}Fe + Fe_2B + RH_X$ 분해상들이 균일하게 분포하게 된다.

[0061] 이후에는 수소방출및재결합단계(S700)가 실시된다. 상기 수소방출및재결합단계(S700)는 상분해단계(S600)와 동일한 온도에서 튜브로 내의 수소를 배기시켜 압력을 낮추는 과정이다.

[0062] 이때 수소방출및재결합단계(S700)는 수소압력이 10^{-5} 내지 10^{-1}torr의 범위가 되도록 1 내지 30분간 수소가스를 방출하는 것이 바람직하다. 만약 수소의 압력이 10^{-1}torr보다 작은 진공도를 채택하는 경우에는 수소방출이 충분하지 못한 문제점을 초래하게 되고, 10^{-5}보다 큰 진공도를 채택하는 경우에는 분해상들이 조대한 결정립들로 성장하는 문제가 있다.

[0063] 또한 상기 수소압력의 한정이유와 동일하게 배기시간이 1분 미만인 경우 수소가스 방출이 충분하지 못한 문제가 있고, 30분 초과인 경우 조대한 결정립들이 성장하는 문제가 있다.

[0064] 본 발명의 제조방법에 있어 상기 수소방출및재결합단계(S700)는 수소의 방출속도를 최대한 지연시켜 급격한 흡열반응을 억제함으로써 입자의 미세화에 기여하기 위한 단계이다.

[0065] 또한, 자기적 성능이 우수하고 안정적인 생산과 품질을 제공하는 효과가 있다.

[0066] 즉, 상기 수소방출및재결합단계(S700)는 수소방출 실시와 동시에 하기 반응식 2와 같이 초기 합금 잉곳을 구성하는 상들로 재결합이 이루어지고, 결과적으로 주상인 $R_2Fe_{14}B$ 상의 결정립크기가 HDDR 반응 전 수십 내지 수백 ㎛에서 반응 후 수백 ㎚수준으로 결정립미세화 현상이 일어나는데, 이는 $R_2Fe_{14}B$ 의 단자구 크기인 200 내지 300 ㎚ 에 근접하는 결정립 크기에 해당한다.

[0067] <반응식 2>

[0068] $\alpha\text{-}Fe + Fe_2B + RH_X \rightarrow R_2Fe_{14}B + R\text{-}rich + H_2$

[0069] 상기 수소방출및재결합단계(S700)는 튜브로 내의 수소압력이 10^{-5}내지 10^{-1}Torr가 되도록 배기하는 것이 바람직하다. 만약 10^{-1}Torr를 초과하는 경우에는 분해상이 잔존하여 자기특성이 저하되는 문제가 있으며, 10^{-5}Torr 에서 완전한 재결합상이 형성되므로 그 미만으로는 진공 배기할 필요가 없다.

[0070] 또한 본 발명은 상기 제조방법에 따라 제조된 R-Fe-B계 희토류 자성분말을 제공한다.

[0071] 상기 자성분말은 상기 반응식 1의 상분해 후 분해상 분말이 상기 반응식 2에 따라 재결합이 형성되어, 결과적으로 주상인 $R_2Fe_{14}B$ 상의 결정립 크기가 HDDR 반응 전 수십 내지 수백㎛에서, 반응 후 수백 ㎚ 수준으로 결정립미

세화 현상이 일어나서, $R_2Fe_{14}B$의 단자구 크기에 근접하는 200 내지 300㎚의 결정립을 갖게 된다.

[0072] 이를 위해 상기 수소방출및재결합단계(S700)는 도 1의 하측 그래프에 근거하여 흡열반응 시간이 3분을 초과하도록 수소 방출 속도를 제어하는 것이 중요하며, 수소 방출속도는 최대한 늦추어 결정립크기가 감소되도록 한다.

[0073] 그리고, 상기 수소방출및재결합단계(S700)는 최소 15분 이상 실시하는 것이 바람직하다.

[0074] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의하여 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 하기 실시예 및 실험예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0075] <실시예1>

[0076] R-Fe-B계 희토류 자성분말의 제조 1

[0077] 출발원료로서 스트립캐스트법과 몰드캐스트법에 의해 제조 된 R-Fe-B계 희토류 합금을 200㎛ 내지 300㎛ 크기로 조분쇄하였다.

[0078] 상기 분쇄된 분말 6g을 튜브로에 장입하고 초기 진공을 2×10^{-5}torr 이하로 유지한 후, 아르곤 가스를 1.0 기압까지 채우고 온도를 상온에서 200 ℃ 까지 승온하였다.(S100:제1가열단계)

[0079] 200 ℃에서 아르곤 가스를 수소 가스로 치환한 후 30분간 수소분위기를 유지하여 중온에서의 수소화단계(S200)를 완료하였다.

[0080] 이후 튜브로 내부의 수소를 제거하고(S300:탈수소단계) 아르곤 가스를 주입하여(S400:아르곤충진단계) 810 ℃까지 승온시켰으며(S500), 810 ℃에서 90분간 수소가스를 흘려주어 아르곤가스를 수소로 치환하면서 상분해단계(S600)를 시행하였다.

[0081] 상기 상분해단계(S600) 완료 후 810℃를 유지한 상태로 수소가스를 2×10^{-2}torr 까지 배기하여 수소방출및재결합단계(S700)를 완료였으며 수소방출및재결합단계(S700) 수행 시 초기에 급격하게 일어나는 반응 속도를 조절하기 위해 일정 압력에서 2분간 유지하여 압력을 단계적으로 하강시켰다. 이후 아르곤 가스를 채우고 튜브로를 상온까지 급랭(S800)시켜 R-Fe-B계 희토류 자성분말을 제조하였다.

[0082] <실시예2>

[0083] R-Fe-B계 희토류 자성분말의 제조 2

[0084] 상기 수소방출및재결합단계(S700)에서 일정 압력에서 5분 동안 유지하여 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 R-Fe-B계 희토류 자성분말을 제조하였다.

[0085] <비교예1>

[0086] R-Fe-B계 희토류 자성분말의 제조 3

[0087] 상기 수소방출및재결합단계(S700)에서 일정 압력에서 유지시간 없이 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 R-Fe-B계 희토류 자성분말을 제조하였다.

[0088] 이하 첨부된 도 5 및 도 6을 참조하여 상기 수소방출및재결합단계(S700) 중 흡열반응속도 차이에 따른 보자력 및 잔류자화값 변화를 살펴본다.

[0089] 도 5는 본 발명의 바람직한 재결합단계가 채택된 실시예1 및 실시예2의 튜브로 온도 변화 및 압력변화를 나타낸 그래프이고, 도 6은 스트립캐스트(SC)와 몰드캐스트(MC)로 제조되고 분쇄된 분말을 HDDR공법에 적용하되 종래의 수소방출및재결합단계를 거친 비교예와 바람직한 실시예의 수소방출및재결합단계(S700)를 거친 실시예의 보자력 및 잔류자화를 비교한 그래프이다.

[0090] 도면과 같이, 수소방출및재결합단계(S700)에서 수소 방출 속도를 비교예보다 단계적으로 느리게 조절한 실시예1 및 실시예2에 대한 보자력 및 잔류자화값은 비교예보다 월등히 향상됨을 확인할 수 있다.

[0091] 따라서, 상기 수소방출및재결합단계(S700)가 바람직하게 실시되는 경우 전술한 바와 같이 결정립 크기가 감소하

여 보자력 및 잔류자화값이 향상된 것으로 보여진다.

[0092] 도 7은 비교예와 실시예에 대하여 잔류자화와 보자력의 관계 변화를 비교하여 나타낸 그래프로서, 실시예의 보자력은 약 14.6kOe 정도로 비교예의 12.6kOe보다 2kOe 높은 수치를 보였으며, 잔류자화 역시 8.9KG 에서 10KG 정도로 1.1KG 이상 증가한 것을 알 수 있다.

[0093] 도 8은 실시예에 대하여 자성분말 크기를 변화시켰을 때 잔류자화의 크기 변화를 나타낸 그래프로서, 제조된 자성분말을 25~90㎛ 크기로 미분쇄함으로써, 11.77 kG의 잔류자화(Br)값을 얻을 수 있었으며, (BH)max의 경우 약 25.8 MGOe 정도의 높은 수치를 보였다.

[0094] 도 9는 자성분말 크기가 200 ~ 300㎛일 때 측정된 이방화율을 나타낸 그래프이고, 도 10은 자성분말 크기가 25 ~ 90㎛일 때 측정된 이방화율을 나타낸 그래프로서, 자성분말을 25~90㎛ 크기로 미분쇄함으로써 이방화율이 11% 정도 향상되었다.

[0095] 이를 통하여 본 발명의 제조방법을 통한 자성분말의 뛰어난 자기특성을 확인할 수 있었다.

[0096] 이러한 본 발명의 범위는 상기에서 예시한 실시예에 한정되지 않고, 상기와 같은 기술범위 안에서 당업계의 통상의 기술자에게 있어서는 본 발명을 기초로 하는 다른 많은 변형이 가능할 것이다.

부호의 설명

[0097] S100. 제1가열단계 S200. 수소화단계

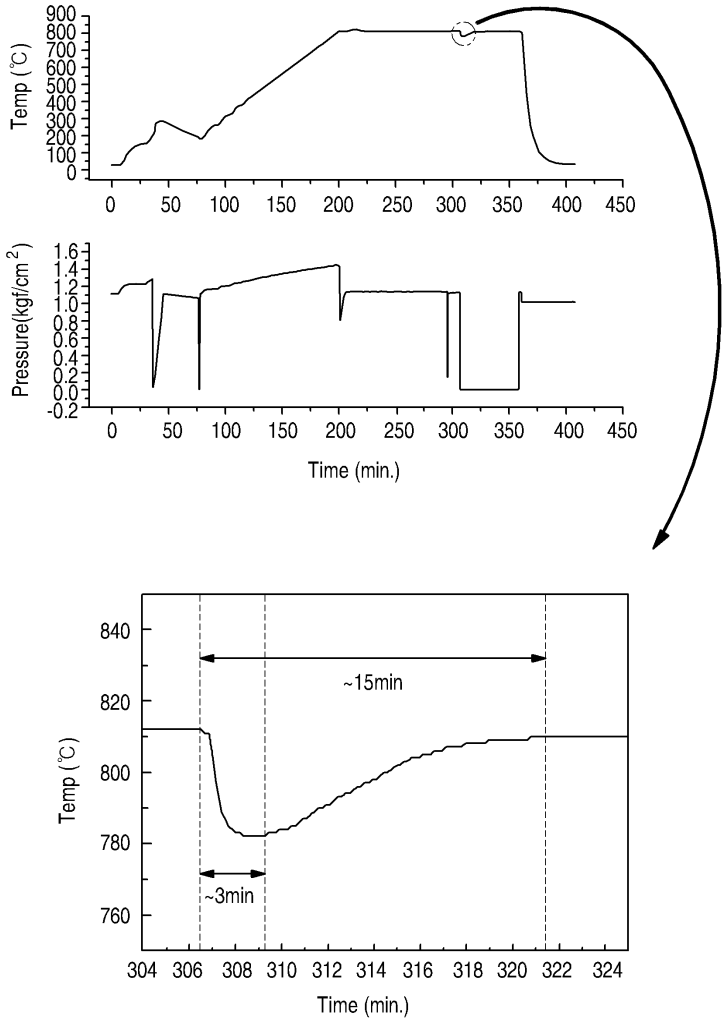
S300. 탈수소단계 S400. 아르곤충진단계

S500. 제2가열단계 S600. 상분해단계

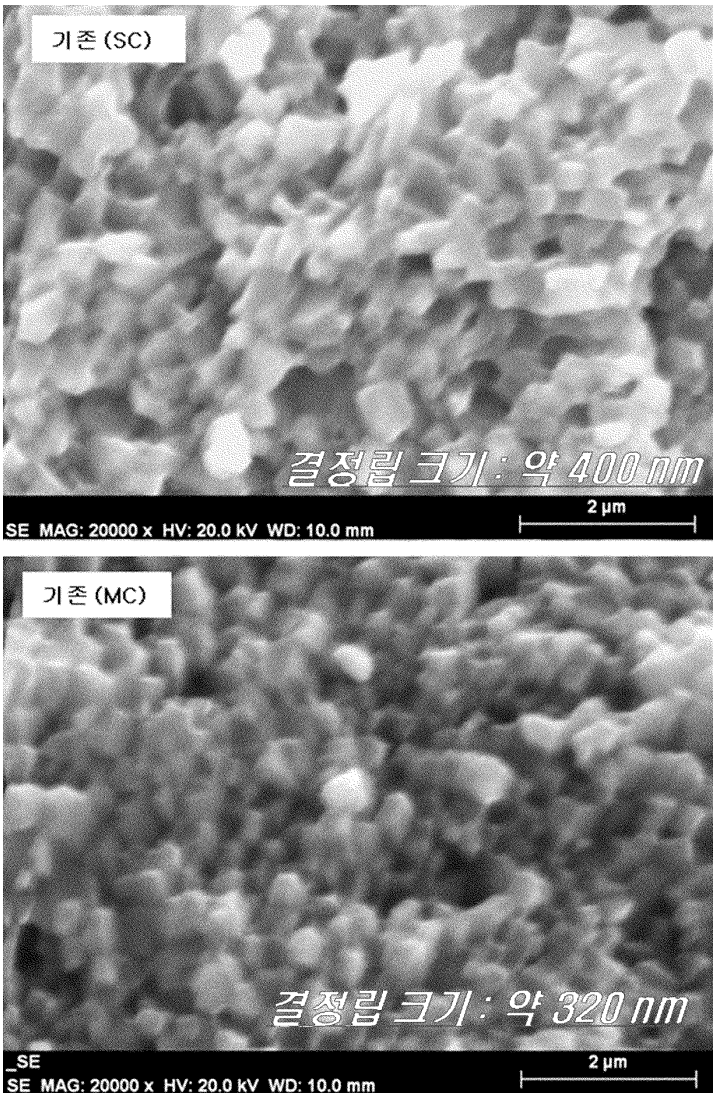
S700. 수소방출및재결합단계 S800. 냉각단계

도면

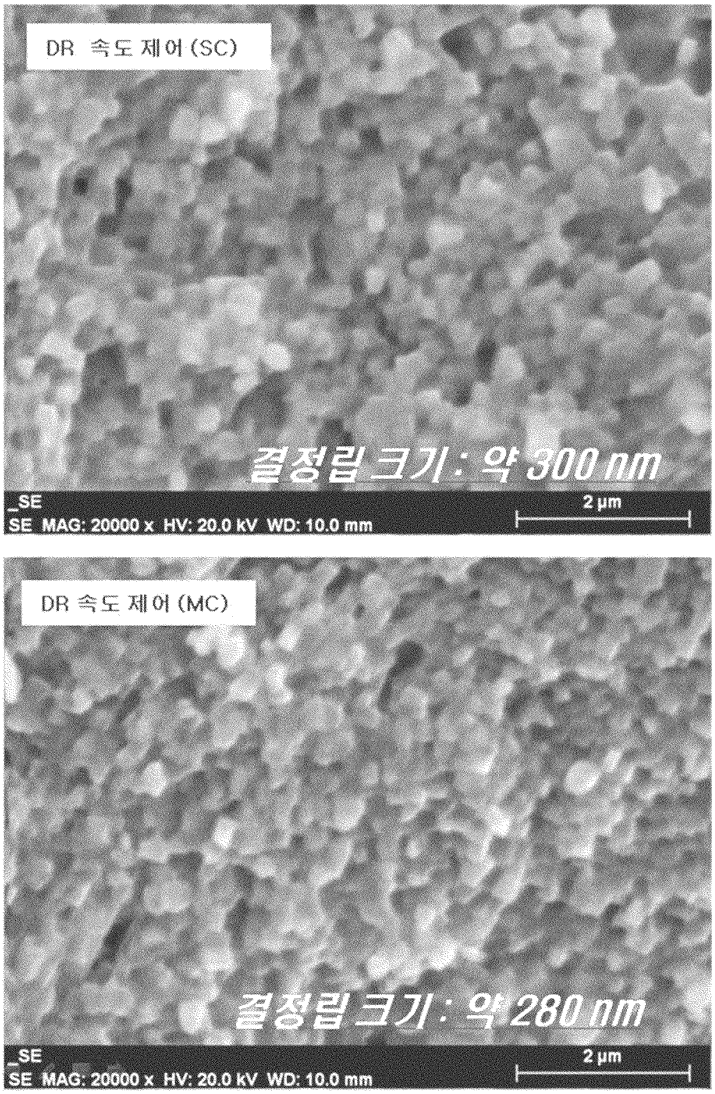
도면1



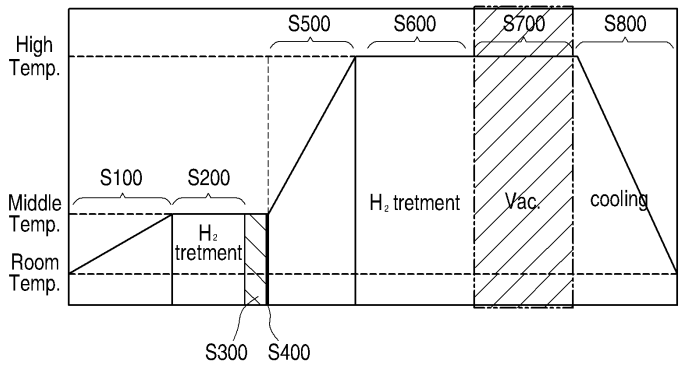
도면2


기존 (SC)
결정립 크기 : 약 400 nm
2 μm
SE MAG: 20000 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm
기존 (MC)
결정립 크기 : 약 320 nm
_SE
2 μm
SE MAG: 20000 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm

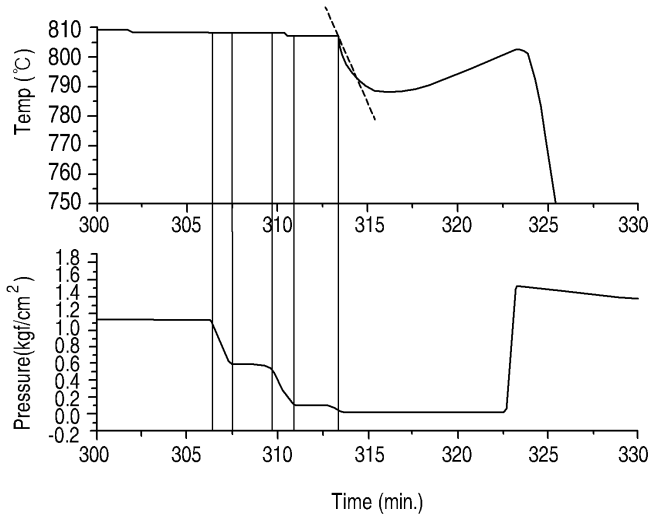
도면3

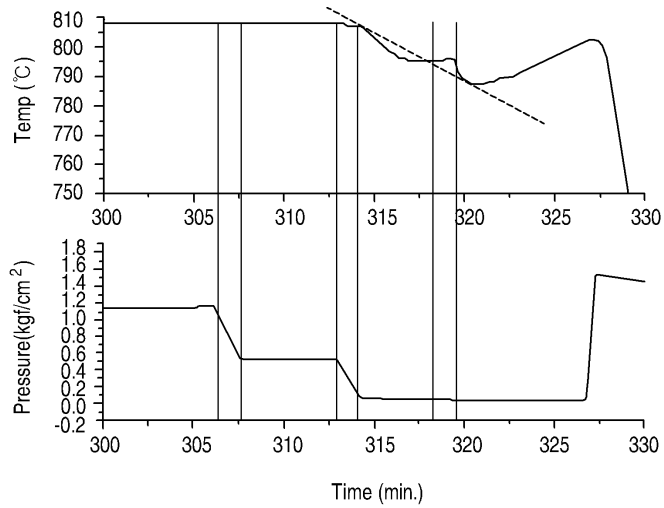

DR 속도 제어 (SC)
결정립 크기 : 약 300 nm
_SE
SE MAG: 20000 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm
2 μm
DR 속도 제어 (MC)
결정립 크기 : 약 280 nm
_SE
SE MAG: 20000 x HV: 20.0 kV WD: 10.0 mm
2 μm

도면4

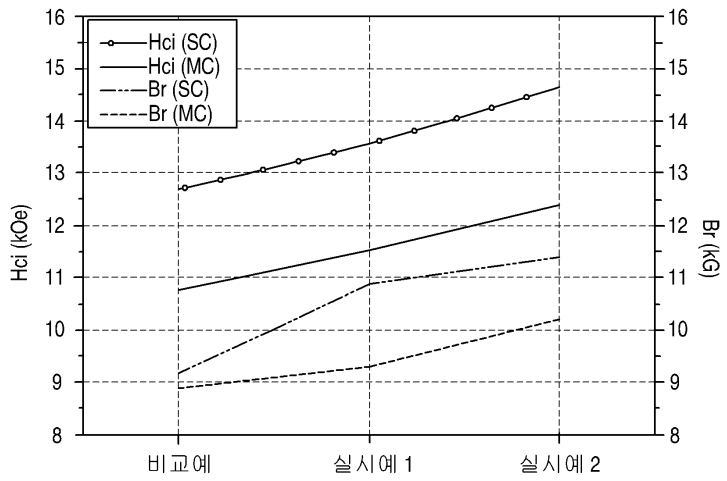

High Temp.
Middle Temp.
Room Temp.
S100
S200
S300
S400
S500
S600
S700
S800
H2 tretment
H2 tretment
Vac.
cooling

도면5

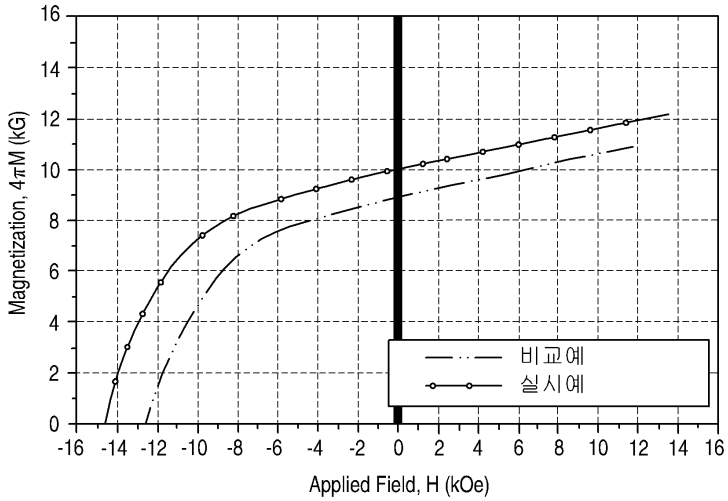

Temp (℃)
Pressure(kgf/cm 2)
Time (min.)


Temp (℃)
Pressure(kgf/cm 2)
Time (min.)

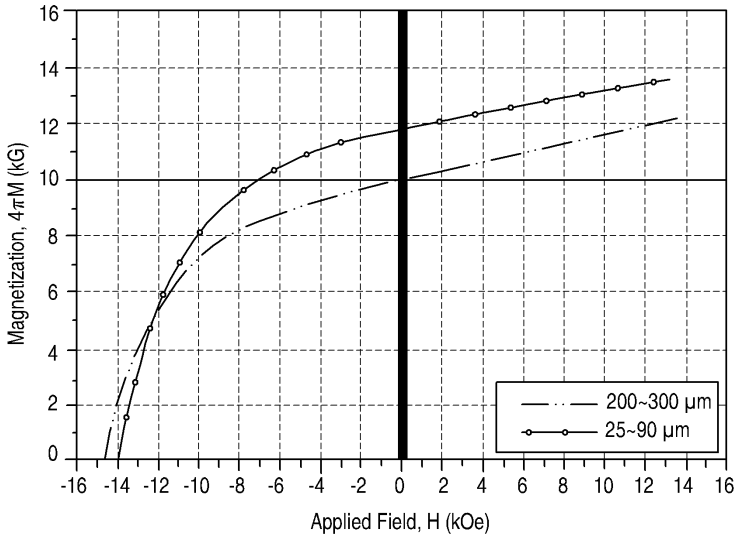
도면6


Hci (SC)
Hci (MC)
Br (SC)
Br (MC)
Hci (kOe)
Br (kG)
비교예
실시예 1
실시예 2

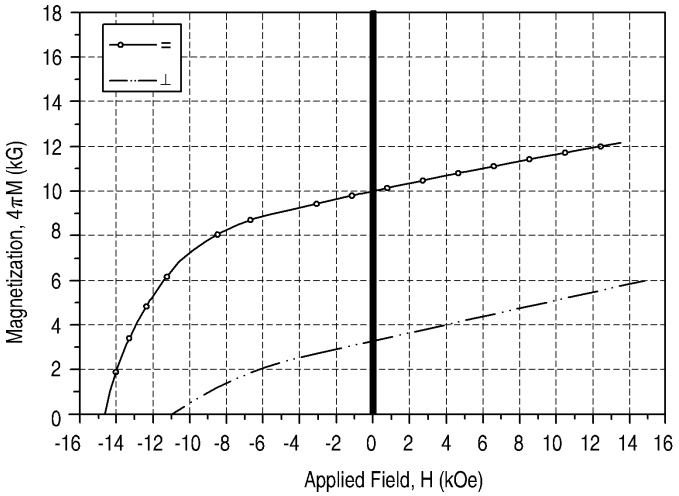
도면7


Magnetization, 4πM (kG)
Applied Field, H (kOe)
비교예
실시예

도면8


Magnetization, 4πM (kG)
Applied Field, H (kOe)
200~300 μm
25~90 μm

도면9



$Hci_{=}$ = 14.642 kOe

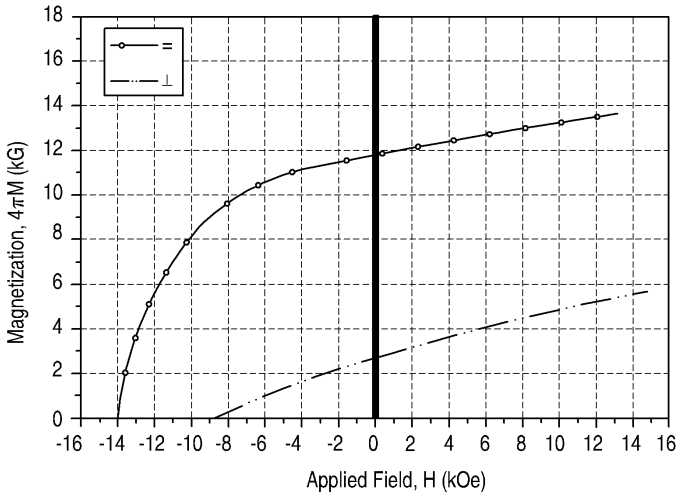
$Br_{=}$ = 10.02 kG

$(BH)max_{=}$ = 19.574 MGOe

이방화율 (%) = $\frac{Br_{=} - Br_{\perp}}{Br_{=}}$ X 100

=66.67%

도면10



$Hci_{=}$ = 13.930 kOe

$Br_{=}$ = 11.77 kG

$(BH)max_{=}$ = 25.789 MGOe

이방화율 (%) = $\frac{Br_{=} - Br_{\perp}}{Br_{=}}$ X 100

=77.15%