



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년10월12일
(11) 등록번호 10-1189937
(24) 등록일자 2012년10월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01F 41/02 (2006.01) B22F 1/02 (2006.01)
C22C 33/02 (2006.01) H01F 1/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7007198
(22) 출원일자(국제) 2011년03월28일
심사청구일자 2012년03월20일
(85) 번역문제출일자 2012년03월20일
(65) 공개번호 10-2012-0049357
(43) 공개일자 2012년05월16일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/057569
(87) 국제공개번호 WO 2011/125588
국제공개일자 2011년10월13일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-081766 2010년03월31일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2005191187 A
전체 청구항 수 : 총 6 항

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

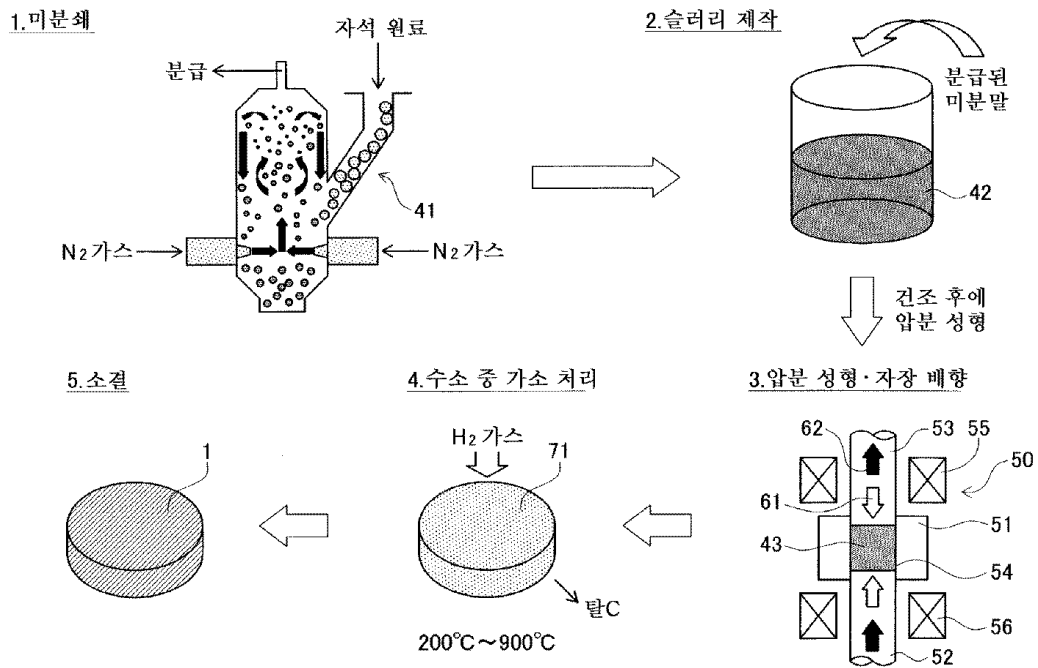
심사관 : 김태영

(54) 발명의 명칭 영구 자석 및 영구 자석의 제조 방법

(57) 요약

미량의 Dy이나 Tb을 자석의 입계에 대하여 효율적으로 편재 배치하는 것이 가능하게 되어, Dy이나 Tb의 사용량을 감소시키면서도 Dy이나 Tb에 의한 보자력의 향상을 충분히 도모하는 것이 가능한 영구 자석 및 영구 자석의 제조 방법을 제공한다. 분쇄된 네오디뮴 자석의 미분말에 대하여, M-(OR)_x(화학식 중 M은 Dy 또는 Tb이고, R은 탄화수소를 포함하는 치환기이며, 직쇄이거나 분지여도 되고, x는 임의의 정수임)으로 표시되는 유기 금속 화합물이 첨가된 유기 금속 화합물 용액을 첨가하고, 네오디뮴 자석의 입자 표면에 균일하게 유기 금속 화합물을 부착시킨다. 그 후, 압분 성형한 성형체를 수소 분위기에서 200℃ 내지 900℃에서 수시간 유지함으로써 수소 중 가소 처리를 행한다. 그 후, 소성을 행함으로써 영구 자석을 제조한다.

대표도



(72) 발명자

히라노 게이스케

일본 5678680 오사카후 이바라키시 시모호즈미
1-1-2 닛토텐코 가부시키키가이샤 내

오무레 도모히로

일본 5678680 오사카후 이바라키시 시모호즈미
1-1-2 닛토텐코 가부시키키가이샤 내

다이하꾸 게이스케

일본 5678680 오사카후 이바라키시 시모호즈미
1-1-2 닛토텐코 가부시키키가이샤 내

호시노 도시노부

일본 5678680 오사카후 이바라키시 시모호즈미
1-1-2 닛토텐코 가부시키키가이샤 내

오자끼 다카시

일본 5678680 오사카후 이바라키시 시모호즈미
1-1-2 닛토텐코 가부시키키가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

자석 원료를 자석 분말로 분쇄하는 공정과,

상기 분쇄된 자석 분말에 이하의 화학식



(화학식 중, M은 Dy 또는 Tb이고, R은 탄화수소를 포함하는 치환기이며, 직쇄이거나 분지여도 되고, x는 양의 정수임)

로 표시되는 유기 금속 화합물을 첨가함으로써, 상기 자석 분말의 입자 표면에 상기 유기 금속 화합물을 부착시키는 공정과,

상기 유기 금속 화합물이 입자 표면에 부착된 상기 자석 분말을 성형함으로써 성형체를 형성하는 공정과,

상기 성형체를 소결하는 공정에 의해 제조되고,

열분해된 상기 유기 금속 화합물의 M이 소결 후에 영구 자석의 입계에 편재하는 것을 특징으로 하는 영구 자석.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 중의 R은 알킬기인 것을 특징으로 하는 영구 자석.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 화학식 중의 R은 탄소수 2 내지 6의 알킬기 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 영구 자석.

청구항 4

자석 원료를 자석 분말로 분쇄하는 공정과,

상기 분쇄된 자석 분말에 이하의 화학식



(화학식 중, M은 Dy 또는 Tb이고, R은 탄화수소를 포함하는 치환기이며, 직쇄이거나 분지여도 되고, x는 양의 정수임)

로 표시되는 유기 금속 화합물을 첨가함으로써, 상기 자석 분말의 입자 표면에 상기 유기 금속 화합물을 부착시키는 공정과,

상기 유기 금속 화합물이 입자 표면에 부착된 상기 자석 분말을 성형함으로써 성형체를 형성하는 공정과,

상기 성형체를 소결하는 공정을 갖고,

열분해된 상기 유기 금속 화합물의 M을 소결 후에 영구 자석의 입계에 편재시키는 것을 특징으로 하는 영구 자석의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 화학식 중의 R은 알킬기인 것을 특징으로 하는 영구 자석의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 화학식 중의 R은 탄소수 2 내지 6의 알킬기 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 영구 자석의 제조 방법.

청구항 7

삭제

명세서

기술분야

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

배경기술

[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, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 계 자석 등이 있는데, 특히 잔류 자속 밀도가 높은 Nd-Fe-B계 자석이 영구 자석 모터용의 영구 자석으로서 사용된다.

[0003] 여기서, 영구 자석의 제조 방법으로는, 일반적으로 분말 소결법이 사용된다. 여기서, 분말 소결법은 우선 원 재료를 조분쇄하고, 제트 밀(건식 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 고품질의 자석 분말을 소정 온도(예를 들어 Nd-Fe-B계 자석에서는 800℃ 내지 1150℃)에서 소결함으로써 제조한다.

선행기술문헌

특허문헌

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

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 한편, Nd-Fe-B 등의 Nd계 자석은 내열 온도가 낮은 것이 문제였다. 따라서, Nd계 자석을 영구 자석 모터에 사용하는 경우에는, 상기 모터를 연속 구동시키면 자석의 잔류 자속 밀도가 서서히 저하하게 되어 있었다. 또한, 불가역감자도 발생하게 되어 있었다. 따라서, Nd계 자석을 영구 자석 모터에 사용하는 경우에는, Nd계 자석의 내열성을 향상시키기 위해서, 자기 이방성이 높은 Dy(디스프로슘)이나 Tb(테르븀)을 첨가하여 자석의 보자력을 더욱 향상시키는 것이 도모되고 있다.

[0006] 여기서, Dy이나 Tb를 첨가하는 방법으로는, 종래부터 소결 자석의 표면에 Dy이나 Tb를 부착시키고, 확산시키는 입계 확산법과, 주상과 입계상에 대응하는 분말을 따로따로 제조하고, 혼합(드라이 블렌드)하는 2합금법이 있다. 전자는 판상이나 소편에는 유효하지만, 대형의 자석에서는 내부의 입계상까지 Dy이나 Tb의 확산 거리를 연장시킬 수 없는 결점이 있다. 후자는 2가지의 합금을 블렌드하고 프레스하여 자석을 제작하기 때문에, Dy이나 Tb이 입자 중에 확산해버려, 입계에 편재시킬 수 없는 결점이 있다.

[0007] 또한, Dy이나 Tb은 희소 금속이며, 산출지도 한정되어 있는 것으로부터, Nd에 대한 Dy이나 Tb의 사용량은 조금이라도 억제하는 것이 바람직하다. 또한, Dy이나 Tb을 다량으로 첨가하면 자석의 강도를 나타내는 잔류 자속 밀도가 저하해버리는 과제도 있다. 따라서, 미량의 Dy이나 Tb을 효율적으로 입계에 편재시킴으로써 잔류 자속 밀도를 저하시키지 않고 자석의 보자력을 크게 향상시키는 기술이 요망되고 있었다.

[0008] 본 발명은 상기 종래에서의 문제점을 해소하기 위해서 이루어진 것으로, $\text{M}-(\text{OR})_x$ (화학식 중, M은 Dy 또는 Tb이고, R은 탄화수소를 포함하는 치환기이며, 직쇄이거나 분지여도 되고, x는 임의의 정수임)로 표시되는 Dy이나 Tb을 포함하는 유기 금속 화합물을 자석 분말에 첨가함으로써, 유기 금속 화합물에 포함되는 미량의 Dy이나 Tb을 자석의 입계에 대하여 효율적으로 편재 배치하는 것이 가능하게 되고, Dy이나 Tb의 사용량을 감소시키면서도 Dy이나 Tb에 의한 보자력의 향상을 충분히 도모하는 것이 가능한 영구 자석 및 영구 자석의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위해서 본 발명에 따른 영구 자석은, 자석 원료를 자석 분말로 분쇄하는 공정과, 상기 분쇄된 자석 분말에 $M-(OR)_x$ (화학식 중, M은 Dy 또는 Tb이고, R은 탄화수소를 포함하는 치환기이며, 직쇄이거나 분지여도 되고, x는 임의의 정수임)로 표시되는 유기 금속 화합물을 첨가함으로써, 상기 자석 분말의 입자 표면에 상기 유기 금속 화합물을 부착시키는 공정과, 상기 유기 금속 화합물이 입자 표면에 부착된 상기 자석 분말을 성형함으로써 성형체를 형성하는 공정과, 상기 성형체를 소결하는 공정에 의해 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [0010] 또한, 본 발명에 따른 영구 자석은 상기 유기 금속 화합물을 형성하는 금속이 소결 후에 상기 영구 자석의 입계에 편재해 있는 것을 특징으로 한다.
- [0011] 또한, 본 발명에 따른 영구 자석은 상기 화학식 $M-(OR)_x$ 의 R이 알킬기인 것을 특징으로 한다.
- [0012] 또한, 본 발명에 따른 영구 자석은 상기 화학식 $M-(OR)_x$ 의 R이 탄소수 2 내지 6의 알킬기 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다.
- [0013] 또한, 본 발명에 따른 영구 자석의 제조 방법은, 자석 원료를 자석 분말로 분쇄하는 공정과, 상기 분쇄된 자석 분말에 $M-(OR)_x$ (화학식 중, M은 Dy 또는 Tb이고, R은 탄화수소를 포함하는 치환기이며, 직쇄이거나 분지여도 되고, x는 임의의 정수임)로 표시되는 유기 금속 화합물을 첨가함으로써, 상기 자석 분말의 입자 표면에 상기 유기 금속 화합물을 부착시키는 공정과, 상기 유기 금속 화합물이 입자 표면에 부착된 상기 자석 분말을 성형함으로써 성형체를 형성하는 공정과, 상기 성형체를 소결하는 공정을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0014] 또한, 본 발명에 따른 영구 자석의 제조 방법은 상기 화학식 $M-(OR)_x$ 의 R이 알킬기인 것을 특징으로 한다.
- [0015] 또한, 본 발명에 따른 영구 자석의 제조 방법은 상기 화학식 $M-(OR)_x$ 의 R이 탄소수 2 내지 6의 알킬기 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0016] 상기 구성을 갖는 본 발명에 따른 영구 자석에 의하면, 종래에 비하여 Dy이나 Tb의 첨가하는 양을 소량으로 했다고 해도, 첨가된 Dy이나 Tb를 자석의 입계에 효율적으로 편재시킬 수 있다. 그 결과, Dy이나 Tb의 사용량을 감소시켜, 잔류 자속 밀도의 저하를 억제할 수 있음과 함께, Dy이나 Tb에 의한 보자력의 향상을 충분히 도모하는 것이 가능하게 된다. 또한, 다른 유기 금속 화합물을 첨가하는 경우와 비교해서 탈카본을 용이하게 행하는 것이 가능하여, 소결 후의 자석 내에 포함되는 탄소에 의해 자석 특성이 저하될 우려가 없고, 또한 자석 전체를 치밀하게 소결하는 것이 가능하게 된다.
- [0017] 또한, 본 발명에 따른 영구 자석에 의하면, 자기 이방성이 높은 Dy이나 Tb이 소결 후에 자석의 입계에 편재하므로, 입계에 편재된 Dy이나 Tb이 입계의 역자구의 생성을 억제함으로써, 보자력의 향상이 가능하게 된다. 또한, Dy이나 Tb의 첨가량이 종래에 비해 적으므로, 잔류 자속 밀도의 저하를 억제할 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명에 따른 영구 자석에 의하면, 자석 분말에 첨가하는 유기 금속 화합물로서, 알킬기로 구성되는 유기 금속 화합물을 사용하므로, 유기 금속 화합물의 열분해를 용이하게 행하는 것이 가능하게 된다. 그 결과, 예를 들어 소결 전에 수소 분위기에서 자석 분말 또는 성형체의 가소(假燒)를 행하는 경우에, 자석 분말 또는 성형체 중의 탄소량을 보다 확실하게 저감시키는 것이 가능하게 된다. 이에 따라, 소결 후의 자석의 주상 내에 α Fe가 석출되는 것을 억제하고, 자석 전체를 치밀하게 소결하는 것이 가능하게 되어, 보자력이 저하되는 것을 방지할 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명에 따른 영구 자석에 의하면, 자석 분말에 첨가하는 유기 금속 화합물로서, 탄소수 2 내지 6의 알킬기로 구성되는 유기 금속 화합물을 사용하므로, 저온에서 유기 금속 화합물의 열분해를 행하는 것이 가능하게 된다. 그 결과, 예를 들어 소결 전에 수소 분위기에서 자석 분말 또는 성형체의 가소를 행하는 경우에, 유기 금속 화합물의 열분해를 자석 분말 전체 또는 성형체 전체에 대하여 보다 용이하게 행할 수 있다. 즉, 가소 처리에 의해, 자석 분말 또는 성형체 중의 탄소량을 보다 확실하게 저감시키는 것이 가능하게 된다.
- [0020] 또한, 본 발명에 따른 영구 자석의 제조 방법에 의하면, 종래에 비하여 Dy이나 Tb의 첨가하는 양을 소량으로 했다고 해도, 첨가된 Dy이나 Tb를 자석의 입계에 효율적으로 편재시킨 영구 자석을 제조하는 것이 가능하게 된다.

그 결과, 제조된 영구 자석에 있어서, Dy이나 Tb에 의한 잔류 자속 밀도의 저하의 억제와 보자력의 향상을 충분히 도모하는 것이 가능하게 된다. 또한, 다른 유기 금속 화합물을 첨가하는 경우와 비교해서 탈카본을 용이하게 행하는 것이 가능하여, 소결 후의 자석 내에 포함되는 탄소에 의해 자기 특성이 저하될 우려가 없고, 또한 자석 전체를 치밀하게 소결하는 것이 가능하게 된다.

[0021] 또한, 본 발명에 따른 영구 자석의 제조 방법에 의하면, 자석 분말에 첨가하는 유기 금속 화합물로서, 알킬기로 구성되는 유기 금속 화합물을 사용하므로, 유기 금속 화합물의 열분해를 용이하게 행하는 것이 가능하게 된다. 그 결과, 예를 들어 소결 전에 수소 분위기에서 자석 분말 또는 성형체의 가소를 행하는 경우에, 자석 분말 또는 성형체 중의 탄소량을 보다 확실하게 저감시키는 것이 가능하게 된다. 이에 따라, 소결 후의 자석의 주상 내에 αFe 가 석출되는 것을 억제하고, 자석 전체를 치밀하게 소결하는 것이 가능하게 되어, 보자력이 저하되는 것을 방지할 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명에 따른 영구 자석의 제조 방법에 의하면, 자석 분말에 첨가하는 유기 금속 화합물로서, 탄소수 2 내지 6의 알킬기로 구성되는 유기 금속 화합물을 사용하므로, 저온에서 유기 금속 화합물의 열분해를 행하는 것이 가능하게 된다. 그 결과, 예를 들어 소결 전에 수소 분위기에서 자석 분말 또는 성형체의 가소를 행하는 경우에, 유기 금속 화합물의 열분해를 자석 분말 전체 또는 성형체 전체에 대하여 보다 용이하게 행할 수 있다. 즉, 가소 처리에 의해 자석 분말 또는 성형체 중의 탄소량을 보다 확실하게 저감시키는 것이 가능하게 된다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명에 따른 영구 자석을 도시한 전체도이다.
 도 2는 본 발명에 따른 영구 자석의 입계 부근을 확대하여 도시한 모식도이다.
 도 3은 강자성체의 히스테리시스 곡선을 도시한 도면이다.
 도 4는 강자성체의 자구 구조를 도시한 모식도이다.
 도 5는 본 발명에 따른 영구 자석의 제1 제조 방법에 있어서의 제조 공정을 도시한 설명도이다.
 도 6은 본 발명에 따른 영구 자석의 제2 제조 방법에 있어서의 제조 공정을 도시한 설명도이다.
 도 7은 수소 중 가소 처리를 행한 경우와 행하지 않은 경우의 산소량의 변화를 도시한 도면이다.
 도 8은 실시예 1 내지 3과 비교예 1 내지 3의 영구 자석의 영구 자석 중의 잔존 탄소량을 도시한 도면이다.
 도 9는 실시예 1의 영구 자석의 소결 후의 SEM 사진 및 입계상의 원소 분석 결과를 도시한 도면이다.
 도 10은 실시예 1의 영구 자석의 소결 후의 SEM 사진 및 SEM 사진과 동일 시야에서 Dy 원소의 분포 상태를 맵핑한 도면이다.
 도 11은 실시예 2의 영구 자석의 소결 후의 SEM 사진 및 입계상의 원소 분석 결과를 도시한 도면이다.
 도 12는 실시예 3의 영구 자석의 소결 후의 SEM 사진 및 입계상의 원소 분석 결과를 도시한 도면이다.
 도 13은 실시예 3의 영구 자석의 소결 후의 SEM 사진 및 SEM 사진과 동일 시야에서 Tb 원소의 분포 상태를 맵핑한 도면이다.
 도 14는 비교예 1의 영구 자석의 소결 후의 SEM 사진을 도시한 도면이다.
 도 15는 비교예 2의 영구 자석의 소결 후의 SEM 사진을 도시한 도면이다.
 도 16은 비교예 3의 영구 자석의 소결 후의 SEM 사진을 도시한 도면이다.
 도 17은 실시예 4와 비교예 4, 5의 영구 자석에 대해서 가소 온도의 조건을 변경하여 제조한 복수의 영구 자석 중의 탄소량을 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명에 따른 영구 자석 및 영구 자석의 제조 방법에 대하여 구체화한 실시 형태에 대하여 이하에 도면을 참조하면서 상세하게 설명한다.

[0025] [영구 자석의 구성]

- [0026] 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.
- [0027] 본 발명에 따른 영구 자석(1)으로서는 예를 들어 Nd-Fe-B계 자석을 사용한다. 또한, 영구 자석(1)을 형성하는 각 Nd 결정 입자의 계면(입계)에는 영구 자석(1)의 보자력을 높이기 위한 Dy(디스프로슘)이나 Tb(테르븀)이 편재한다. 또한, 각 성분의 함유량은 Nd: 25 내지 37wt%, Dy(또는 Tb): 0.01 내지 5wt%, B: 1 내지 2wt%, Fe(전해철): 60 내지 75wt%로 한다. 또한, 자기 특성 향상을 위해서 Co, Cu, Al, Si 등의 타 원소를 소량 포함해도 된다.
- [0028] 구체적으로, 본 발명에 따른 영구 자석(1)은, 도 2에 도시한 바와 같이 영구 자석(1)을 구성하는 Nd 결정 입자(10)의 표면에 Dy층(또는 Tb층)(11)을 코팅함으로써 Dy이나 Tb를 Nd 결정 입자(10)의 입계에 대하여 편재시킨다. 도 2는 영구 자석(1)을 구성하는 Nd 결정 입자(10)를 확대하여 도시한 도면이다.
- [0029] 도 2에 도시한 바와 같이 영구 자석(1)은 Nd 결정 입자(10)와, Nd 결정 입자(10)의 표면을 코팅하는 Dy층(또는 Tb층)(11)으로 구성된다. 또한, Nd 결정 입자(10)는, 예를 들어 $Nd_2Fe_{14}B$ 금속간 화합물로 구성되고, Dy층(11)은 예를 들어 $(Dy_xNd_{1-x})_2Fe_{14}B$ 금속간 화합물로 구성된다.
- [0030] 이하에, Dy층(또는 Tb층)(11)에 의한 영구 자석(1)의 보자력 향상의 기구에 대하여 도 3 및 도 4를 사용하여 설명한다. 도 3은 강자성체의 히스테리시스 곡선을 도시한 도면, 도 4는 강자성체의 자구 구조를 도시한 모식도이다.
- [0031] 도 3에 도시한 바와 같이 영구 자석의 보자력은 자화된 상태에서 역방향으로의 자장을 인가하여 간 때에, 자기 분극을 0으로 함(즉, 자화 반전함)에 있어서 필요한 자장의 강도이다. 따라서, 자화 반전을 억제할 수 있다면 높은 보자력을 얻을 수 있다. 또한, 자성체의 자화 과정에는 자기 모멘트의 회전에 기초하는 회전 자화와, 자구의 경계인 자벽(90° 자벽과 180° 자벽으로 이루어짐)이 이동하는 자벽 이동이 있다. 또한, 본 발명이 대상으로 하는 Nd-Fe-B계와 같은 소결체 자석에서는, 역자구는 주상인 결정립의 표면 근방에서 가장 발생하기 쉽다. 따라서, 본 발명에서는 Nd 결정 입자(10)의 결정립의 표면 부분(외각)에 있어서, Nd의 일부를 Dy 또는 Tb으로 치환한 상을 생성하여 역자구의 생성을 억제한다. 또한, $Nd_2Fe_{14}B$ 금속간 화합물의 보자력을 높인다(자화 반전을 저지함)고 하는 효과의 점에 있어서, 자기 이방성이 높은 Dy과 Tb은 모두 유효한 원소이다.
- [0032] 여기서, 본 발명에서는 Dy, Tb의 치환은 후술하는 바와 같이 분쇄된 자석 분말을 성형하기 전에 Dy(또는 Tb)을 포함하는 유기 금속 화합물이 첨가됨으로써 행해진다. 구체적으로는, Dy(또는 Tb)을 포함하는 유기 금속 화합물을 첨가한 자석 분말을 소결할 때에 습식 분산에 의해 Nd 자석 입자의 입자 표면에 균일 부착된 상기 유기 금속 화합물 중의 Dy(또는 Tb)이 Nd 자석 입자의 결정 성장 영역에 확산 침입하여 치환이 행해져서, 도 2에 도시하는 Dy층(또는 Tb층)(11)을 형성한다. 그 결과, 도 4에 도시한 바와 같이 Nd 결정 입자(10)의 계면에 Dy(또는 Tb)이 편재화되어, 영구 자석(1)의 보자력을 향상시킬 수 있다.
- [0033] 또한, 본 발명에서는, 특히 후술하는 바와 같이 $M-(OR)_x$ (화학식 중 M은 Dy 또는 Tb이고, R은 탄화수소를 포함하는 치환기이며, 직쇄이거나 분지여도 되고, x는 임의의 정수임)로 표시되는 Dy(또는 Tb)을 포함하는 유기 금속 화합물(예를 들어 디스프로슘 에톡시드, 디스프로슘 n-프로폭시드, 테르븀 에톡시드 등)을 유기 용매에 첨가하고, 습식 상태에서 자석 분말에 혼합한다. 이에 따라, Dy(또는 Tb)을 포함하는 유기 금속 화합물을 유기 용매 중에서 분산시켜서, Nd 자석 입자의 입자 표면에 Dy(또는 Tb)을 포함하는 유기 금속 화합물을 효율적으로 부착하는 것이 가능하게 된다.
- [0034] 여기서, 상기 $M-(OR)_x$ (화학식 중 M은 Dy 또는 Tb이고, R은 탄화수소를 포함하는 치환기이며, 직쇄이거나 분지여도 되고, x는 임의의 정수임)의 화학식을 만족하는 유기 금속 화합물로서 금속 알콕시드가 있다. 금속 알콕시드는 화학식 $M-(OR)_n$ (M: 금속 원소, R: 유기기, n: 금속 또는 반금속의 가수)로 표시된다. 또한, 금속 알콕시드를 형성하는 금속 또는 반금속으로서는, W, Mo, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Ir, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Al, Ga, In, Ge, Sb, Y, 란타나이드(lanthanide) 등을 들 수 있다. 단, 본 발명에서는 특히, Dy 또는 Tb을 사용한다.
- [0035] 또한, 알콕시드의 종류는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 메톡시드, 에톡시드, 프로폭시드, 이소프로폭시드, 부톡시드, 탄소수 4 이상의 알콕시드 등을 들 수 있다. 단, 본 발명에서는 후술하는 바와 같이 저온 분해에서 잔탄(殘炭)을 억제하는 목적에서 저분자량의 것을 사용한다. 또한, 탄소수 1의 메톡시드에 대해서는 분해되기

위와 취급이 곤란하므로, 특히 R에 포함되는 탄소수가 2 내지 6인 알콕시드인 에톡시드, 메톡시드, 이소프로폭시드, 프로폭시드, 부톡시드 등을 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 본 발명에서는, 특히 자석 분말에 첨가하는 유기 금속 화합물로서 $M-(OR)_x$ (화학식 중 M은 Dy 또는 Tb이고, R은 알킬기이며, 직쇄이거나 분지여도 되고, x는 임의의 정수임)로 표시되는 유기 금속 화합물, 보다 바람직하게는, $M-(OR)_x$ (화학식 중 M은 Dy 또는 Tb이며, R은 탄소수 2 내지 6의 알킬기 중 어느 하나이며, 직쇄이거나 분지여도 되고, x는 임의의 정수임)로 표시되는 유기 금속 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0036] 또한, 압분 성형에 의해 성형된 성형체를 적절한 소성 조건에서 소성하면, Dy이나 Tb이 결정 입자(10) 내에 확산 침투(고용화)하는 것을 방지할 수 있다. 이에 따라, 본 발명에서는, Dy이나 Tb을 첨가했다고 해도 Dy이나 Tb에 의한 치환 영역을 외각 부분만으로 할 수 있다. 그 결과, 결정립 전체적으로는(즉, 소결 자석 전체적으로는), 코어의 $Nd_2Fe_{14}B$ 금속간 화합물상이 높은 체적 비율을 차지한 상태가 된다. 이에 따라, 그 자석의 잔류 자속 밀도(외부 자장의 강도를 0으로 했을 때의 자속 밀도)의 저하를 억제할 수 있다.

[0037] 또한, Dy층(또는 Tb층)(11)은 Dy 화합물(또는 Tb 화합물)만으로 구성되는 층일 필요는 없고, Dy 화합물(또는 Tb 화합물)과 Nd 화합물의 혼합체로 이루어지는 층이여도 된다. 그 경우에는, Nd 화합물을 첨가함으로써 Dy 화합물(또는 Tb 화합물)과 Nd 화합물의 혼합체로 되는 층을 형성한다. 그 결과, Nd 자석 분말의 소결 시의 액상 소결을 조장할 수 있다. 또한, 첨가하는 Nd 화합물로서는, NdH_2 , 아세트산네오디뮴 수화물, 네오디뮴(III) 아세틸아세토네이트 삼수화물, 2-에틸헥산산네오디뮴(III), 네오디뮴(III) 헥사플루오로아세틸아세토네이트 이수화물, 네오디뮴 이소프로폭시드, 인산네오디뮴(III) n수화물, 네오디뮴 트리플루오로아세틸아세토네이트, 트리플루오로메탄술폰산네오디뮴 등이 바람직하다.

[0038] 또한, Dy 또는 Tb을 Nd 결정 입자(10)의 입계에 대하여 편재시키는 구성으로서, Nd 결정 입자(10)의 입계에 대하여 Dy 또는 Tb으로 이루어지는 입자를 점재시키는 구성으로 하여도 된다. 그러한 구성이여도 마찬가지로의 효과를 얻는 것이 가능하게 된다. 또한, Dy 또는 Tb이 Nd 결정 입자(10)의 입계에 대하여 어떻게 편재하고 있는지는, 예를 들어 SEM이나 TEM이나 3차원 아톰 프로브법에 의해 확인할 수 있다.

[0039] [영구 자석의 제조 방법 1]

[0040] 이어서, 본 발명에 따른 영구 자석(1)의 제1 제조 방법에 대하여 도 5를 사용하여 설명한다. 도 5는 본 발명에 따른 영구 자석(1)의 제1 제조 방법에 있어서의 제조 공정을 도시한 설명도이다.

[0041] 우선, 소정 분율의 Nd-Fe-B(예를 들어 Nd: 32.7wt%, Fe(전체철): 65.96wt%, B: 1.34wt%)로 이루어지는 잉곳을 제조한다. 그 후, 잉곳을 스탬프 밀이나 크러셔 등에 의해 200 μ m 정도의 크기로 조분쇄한다. 또는, 잉곳을 용해하고, 스트립 캐스트법으로 플레이트를 제작하고, 수소 해쇄법으로 조분쇄한다.

[0042] 계속해서, 조분쇄한 자석 분말을 (a) 산소 함유량이 실질적으로 0%인 질소 가스, Ar 가스, He 가스 등 불활성 가스로 이루어지는 분위기 중, 또는 (b) 산소 함유량이 0.0001 내지 0.5%인 질소 가스, Ar 가스, He 가스 등 불활성 가스로 이루어지는 분위기 중에서, 제트 밀(41)에 의해 미분쇄하여 소정 크기 이하(예를 들어 0.1 μ m 내지 5.0 μ m)의 평균 입경을 갖는 미분말로 한다. 또한, 산소 농도가 실질적으로 0%인 산소 농도가 완전히 0%인 경우에 한정되지 않고, 미분의 표면에 극히 미미하게 산화 피막을 형성하는 정도의 양의 산소를 함유해도 되는 것을 의미한다.

[0043] 한편, 제트 밀(41)로 미분쇄된 미분말에 첨가하는 유기 금속 화합물 용액을 제작한다. 여기서, 유기 금속 화합물 용액에는 미리 Dy(또는 Tb)을 포함하는 유기 금속 화합물을 첨가하여 용해시킨다. 또한, 용해시키는 유기 금속 화합물로서는, $M-(OR)_x$ (화학식 중, M은 Dy 또는 Tb이며, R은 탄소수 2 내지 6의 알킬기 중 어느 하나이며, 직쇄이거나 분지여도 되고, x는 임의의 정수임)에 해당하는 유기 금속 화합물(예를 들어 디스프로슘 에톡시드, 디스프로슘 n-프로폭시드, 테르븀 에톡시드 등)을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 용해시키는 Dy(또는 Tb)을 포함하는 유기 금속 화합물의 양은 특별히 제한되지 않지만, 상기한 바와 같이 소결 후의 자석에 대한 Dy(또는 Tb)의 함유량이 0.001wt% 내지 10wt%, 바람직하게는 0.01wt% 내지 5wt%가 되는 양으로 하는 것이 바람직하다.

[0044] 계속해서, 제트 밀(41)로 분급된 미분말에 대하여 상기 유기 금속 화합물 용액을 첨가한다. 이에 따라, 자석 원료의 미분말과 유기 금속 화합물 용액이 혼합된 슬러리(42)를 생성한다. 또한, 유기 금속 화합물 용액의 첨가는 질소 가스, Ar 가스, He 가스 등 불활성 가스로 이루어지는 분위기에서 행한다.

- [0045] 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, 용매 등에서 슬러리상으로 하고 나서 캐비티에 충전하는 습식법이 있는데, 본 발명에서는 건식법을 사용하는 경우를 예시한다. 또한, 유기 금속 화합물 용액은 성형 후의 소성 단계에서 휘발시키는 것도 가능하다.
- [0046] 도 5에 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.
- [0047] 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.
- [0048] 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.
- [0049] 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.
- [0050] 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, 유기 금속 화합물을 열분해시켜서 가소체 중의 탄소량을 저감시키는 소위 탈카본이 행해진다. 또한, 수소 중 가소 처리는 가소체 중의 탄소량이 0.2wt% 미만, 보다 바람직하게는 0.1wt% 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.
- [0051] 여기서, 상술한 수소 중 가소 처리에 의해 가소된 성형체(71)에는 NdH_3 이 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.
- [0052] 계속해서, 수소 중 가소 처리에 의해 가소된 성형체(71)를 소결하는 소결 처리를 행한다. 또한, 성형체(71)의 소결 방법으로서, 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.
- [0053] 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.
- [0054] [영구 자석의 제조 방법 2]
- [0055] 이어서, 본 발명에 따른 영구 자석(1)의 다른 제조 방법인 제2 제조 방법에 대하여 도 6을 사용하여 설명한다. 도 6은 본 발명에 따른 영구 자석(1)의 제2 제조 방법에 있어서의 제조 공정을 도시한 설명도이다.

- [0056] 또한, 슬러리(42)를 생성할 때까지의 공정은 도 5를 사용하여 이미 설명한 제1 제조 방법에 있어서의 제조 공정과 동일하므로 설명은 생략한다.
- [0057] 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 가스 처리를 행한다. 가스 중의 수소의 공급량은 5L/min으로 한다. 이 수소 중 가스 처리에서는, 잔존하는 유기 금속 화합물을 열분해시켜서 가스체 중의 탄소량을 저감시키는 소위 탈카본이 행해진다. 또한, 수소 중 가스 처리는 가스체 중의 탄소량이 0.2wt% 미만, 보다 바람직하게는 0.1wt% 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.
- [0058] 이어서, 수소 중 가스 처리에 의해 가스된 분말상의 가스체(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.
- [0059] 여기서, 상술한 수소 중 가스 처리에 의해 가스된 가스체(82)에는 NdH_3 이 존재하여, 산소와 결부되기 쉬워지는 문제가 있다.
- [0060] 도 7은 수소 중 가스 처리를 한 Nd 자석 분말과 수소 중 가스 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 7에 도시한 바와 같이 수소 중 가스 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.
- [0061] 따라서, 상기 탈수소 처리에서는, 수소 중 가스 처리에 의해 생성된 가스체(82) 중의 NdH_3 (활성도 대)을 NdH_3 (활성도 대)→ NdH_2 (활성도 소)로 단계적으로 변화시킴으로써, 수소 가스 중 처리에 의해 활성화된 가스체(82)의 활성도를 저하시킨다. 이에 따라, 수소 중 가스 처리에 의해 가스된 가스체(82)를 그 후에 대기 중으로 이동시킨 경우이더라도, Nd이 산소와 결부되는 것을 방지하여, 잔류 자속 밀도나 보자력을 저하시키는 경우가 없다.
- [0062] 그 후, 탈수소 처리가 행해진 분말상의 가스체(82)를 성형 장치(50)에 의해 소정 형상으로 압분 성형한다. 성형 장치(50)의 상세에 대해서는 도 5를 사용하여 이미 설명한 제1 제조 방법에 있어서의 제조 공정과 동일하므로 설명은 생략한다.
- [0063] 그 후, 성형된 가스체(82)를 소결하는 소결 처리를 행한다. 또한, 소결 처리는 상술한 제1 제조 방법과 마찬가지로 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.
- [0064] 또한, 상술한 제2 제조 방법에서는, 분말상의 자석 입자에 대하여 수소 중 가스 처리를 행하므로, 성형 후의 자석 입자에 대하여 수소 중 가스 처리를 행하는 상기 제1 제조 방법과 비교하여, 유기 금속 화합물의 열분해를 자석 입자 전체에 대하여 보다 용이하게 행할 수 있는 이점이 있다. 즉, 상기 제1 제조 방법과 비교해서 가스체 중의 탄소량을 보다 확실하게 저감시키는 것이 가능하게 된다.
- [0065] 한편, 제1 제조 방법에서는, 성형체(71)는 수소 가스 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 가스 후에 외기로 접촉시키지 않고 소성을 행하는 경우에는 탈수소 공정은 불필요하게 된다.
- [0066] [실시예]
- [0067] 이하에, 본 발명의 실시예에 대하여 비교예와 비교하면서 설명한다.
- [0068] (실시예 1)
- [0069] 실시예 1의 네오디뮴 자석 분말의 합금 조성은 화학양론 조성에 기초하는 분율(Nd : 26.7wt%, Fe (전해철): 72.3wt%, B : 1.0wt%)보다도 Nd 의 비율을 높게 하고, 예를 들어 wt%로 $Nd/Fe/B=32.7/65.96/1.34$ 로 한다. 또

한, 분쇄한 네오디뮴 자석 분말에 Dy(또는 Tb)을 포함하는 유기 금속 화합물로서 디스프로슘 n-프로폭시드를 5wt % 첨가하였다. 또한, 가스 처리는 성형 전의 자석 분말을 수소 분위기에서 600℃에서 5시간 유지함으로써 행하였다. 그리고, 가스 중의 수소의 공급량은 5L/min으로 한다. 또한, 성형된 가스체의 소결은 SPS 소결에 의해 행하였다. 또한, 다른 공정은 상술한 [영구 자석의 제조 방법 2]와 동일한 공정으로 한다.

- [0070] (실시예 2)
- [0071] 첨가하는 유기 금속 화합물을 테르븀 에톡시드로 하였다. 다른 조건은 실시예 1과 동일하다.
- [0072] (실시예 3)
- [0073] 첨가하는 유기 금속 화합물을 디스프로슘 에톡시드로 하였다. 다른 조건은 실시예 1과 동일하다.
- [0074] (실시예 4)
- [0075] 성형된 가스체의 소결을 SPS 소결 대신에 진공 소결에 의해 행하였다. 다른 조건은 실시예 1과 동일하다.
- [0076] (비교예 1)
- [0077] 첨가하는 유기 금속 화합물을 디스프로슘 n-프로폭시드로 하고, 수소 중 가스 처리를 행하지 않고 소결하였다. 다른 조건은 실시예 1과 동일하다.
- [0078] (비교예 2)
- [0079] 첨가하는 유기 금속 화합물을 테르븀 에톡시드로 하고, 수소 중 가스 처리를 행하지 않고 소결하였다. 다른 조건은 실시예 1과 동일하다.
- [0080] (비교예 3)
- [0081] 첨가하는 유기 금속 화합물을 디스프로슘 아세틸아세토네이트로 하였다. 다른 조건은 실시예 1과 동일하다.
- [0082] (비교예 4)
- [0083] 가스 처리를 수소 분위기가 아니라 He 분위기에서 행하였다. 또한, 성형된 가스체의 소결을 SPS 소결 대신에 진공 소결에 의해 행하였다. 다른 조건은 실시예 1과 동일하다.
- [0084] (비교예 5)
- [0085] 가스 처리를 수소 분위기가 아니라 진공 분위기에서 행하였다. 또한, 성형된 가스체의 소결을 SPS 소결 대신에 진공 소결에 의해 행하였다. 다른 조건은 실시예 1과 동일하다.
- [0086] (실시예와 비교예의 잔탄소량의 비교 검토)
- [0087] 도 8은 실시예 1 내지 3과 비교예 1 내지 3의 영구 자석의 영구 자석 중의 잔존 탄소량[wt %]을 각각 도시한 도면이다.
- [0088] 도 8에 도시한 바와 같이, 실시예 1 내지 3은 비교예 1 내지 3과 비교하여 자석 입자 중에 잔존하는 탄소량을 크게 저감시킬 수 있는 것을 알 수 있다. 특히, 실시예 1 내지 3에서는, 자석 입자 중에 잔존하는 탄소량을 0.2wt % 미만으로 할 수 있다.
- [0089] 또한, 실시예 1, 3과 비교예 1, 2를 비교하면, 동일한 유기 금속 화합물을 첨가하고 있음에도 불구하고, 수소 중 가스 처리를 행한 경우에는, 수소 중 가스 처리를 행하지 않는 경우와 비교하여, 자석 입자 중의 탄소량을 크게 저감시킬 수 있는 것을 알 수 있다. 즉, 수소 중 가스 처리에 의해 유기 금속 화합물을 열분해시켜서, 가스체 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.
- [0090] 또한, 실시예 1 내지 3과 비교예 3을 비교하면, $M-(OR)_x$ (화학식 중 M은 Dy 또는 Tb이고, R은 탄화수소를 포함하는 치환기이며, 직쇄이거나 분지여도 되고, x는 임의의 정수임)로 표시되는 유기 금속 화합물을 첨가한 경우에는, 그 밖의 유기 금속 화합물을 첨가한 경우와 비교하여, 자석 입자 중의 탄소량을 크게 저감시킬 수 있는 것을 알 수 있다. 즉, 첨가하는 유기 금속 화합물을 $M-(OR)_x$ (화학식 중 M은 Dy 또는 Tb이고, R은 탄화수소를 포함하는 치환기이며, 직쇄이거나 분지여도 되고, x는 임의의 정수임)로 표시되는 유기 금속 화합물로 함으로써, 수소 중 가스 처리에 있어서 탈카본을 용이하게 행하는 것이 가능하게 되는 것을 알 수 있다. 그 결과로서, 자

석 전체의 치밀 소결이나 보자력의 저하를 방지하는 것이 가능하게 된다. 또한, 특히 첨가하는 유기 금속 화합물로서 알킬기로 구성되는 유기 금속 화합물, 보다 바람직하게는 탄소수 2 내지 6의 알킬기로 구성되는 유기 금속 화합물을 사용하면, 수소 분위기에서 자석 분말을 가소할 때에 저온에서 유기 금속 화합물의 열분해를 행하는 것이 가능하게 된다. 이에 따라, 유기 금속 화합물의 열분해를 자석 입자 전체에 대하여 보다 용이하게 행할 수 있다.

[0091] (실시예의 영구 자석에 있어서의 XMA에 의한 표면 분석 결과 검토)

[0092] 실시예 1 내지 3의 영구 자석에 대하여 XMA에 의한 표면 분석을 행하였다. 도 9는 실시예 1의 영구 자석의 소결 후의 SEM 사진 및 입계상의 원소 분석 결과를 도시한 도면이다. 도 10은 실시예 1의 영구 자석의 소결 후의 SEM 사진 및 SEM 사진과 동일 시야에서 Dy 원소의 분포 상태를 맵핑한 도면이다. 도 11은 실시예 2의 영구 자석의 소결 후의 SEM 사진 및 입계상의 원소 분석 결과를 도시한 도면이다. 도 12는 실시예 3의 영구 자석의 소결 후의 SEM 사진 및 입계상의 원소 분석 결과를 도시한 도면이다. 도 13은 실시예 3의 영구 자석의 소결 후의 SEM 사진 및 SEM 사진과 동일 시야에서 Tb 원소의 분포 상태를 맵핑한 도면이다.

[0093] 도 9, 도 11, 도 12에 도시한 바와 같이 실시예 1 내지 3의 각 영구 자석에서는, 입계상으로부터 산화물 또는 비산화물로서의 Dy이 검출되어 있다. 즉, 실시예 1 내지 3의 영구 자석에서는, 입계상으로부터 주상으로 Dy이 확산하고, 주상 입자의 표면 부분(외각)에 있어서, Nd의 일부를 Dy으로 치환한 상이 주상 입자의 표면(입계)에 생성되어 있는 것을 알 수 있다.

[0094] 또한, 도 10의 맵핑도는 흰 부분이 Dy 원소의 분포를 나타내고 있다. 도 10의 SEM 사진과 맵핑도를 참조하면, 맵핑도의 흰 부분(즉, Dy 원소)은 주상의 주위 부근에 편재화하여 분포하고 있다. 즉, 실시예 1의 영구 자석은 자석의 입계에 Dy이 편재화하고 있는 것을 알 수 있다. 한편, 도 13의 맵핑도는 흰 부분이 Tb 원소의 분포를 나타내고 있다. 도 13의 SEM 사진과 맵핑도를 참조하면, 맵핑도의 흰 부분(즉, Tb 원소)은 주상의 주위 부근에 편재화하여 분포하고 있다. 즉, 실시예 3의 영구 자석은 자석의 입계에 Tb이 편재화하고 있는 것을 알 수 있다.

[0095] 이상의 결과로부터, 실시예 1 내지 3에서는, 자석의 입계에 Dy이나 Tb을 편재시킬 수 있는 것을 알 수 있다.

[0096] (실시예와 비교예의 SEM 사진의 비교 검토)

[0097] 도 14는 비교예 1의 영구 자석의 소결 후의 SEM 사진을 도시한 도면이다. 도 15는 비교예 2의 영구 자석의 소결 후의 SEM 사진을 도시한 도면이다. 도 16은 비교예 3의 영구 자석의 소결 후의 SEM 사진을 도시한 도면이다.

[0098] 또한, 실시예 1 내지 3과 비교예 1 내지 3의 각 SEM 사진을 비교하면, 잔류 탄소량이 일정량 이하(예를 들어 0.2wt% 이하)인 실시예 1 내지 3이나 비교예 1에서는, 기본적으로 네오디뮴 자석의 주상($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$)(91)과 흰 반점 형상으로 보이는 입계상(92)으로부터 소결 후의 영구 자석이 형성되어 있다. 또한, 소량이지만 αFe 상에 대해서도 형성되어 있다. 그에 반해, 실시예 1 내지 3이나 비교예 1에 비하여 잔류 탄소량이 많은 비교예 2, 3은, 주상(91)이나 입계상(92) 외에 흑색 띠 형상으로 보이는 αFe 상(93)이 다수 형성되어 있다. 여기서, αFe 는 소결 시에 있어서 잔류하고 있는 카바이드에 의해 발생하는 것이다. 즉, Nd와 C의 반응성이 매우 높기 때문에, 비교예 2, 3과 같이 소결 공정에 있어서 고온까지 유기 금속 화합물 중의 C 함유물이 남으면 카바이드를 형성한다. 그 결과, 형성된 카바이드에 의해 소결 후의 자석의 주상 내에 αFe 가 석출되어 자석 특성을 크게 저하시키게 된다.

[0099] 한편, 실시예 1 내지 3에서는, 상술한 바와 같이 적절한 유기 금속 화합물을 사용하고, 또한 수소 중 가소 처리를 행함으로써 유기 금속 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 중에 잔존하는 탄소량을 0.2wt% 미만, 보다 바람직하게는 0.1wt% 미만으로 하는 것이 가능하게 된다. 그리고, 자석 중에 잔존하는 탄소량이 0.2wt% 미만인 실시예 1 내지 3에서는, 소결 공정에서 카바이드가 거의 형성되지 않아, 비교예 2, 3과 같이 αFe 상(93)이 다수 형성될 우려가 없다. 그 결과, 도 9 내지 도 13에 도시한 바와 같이, 소결 처리에서 영구 자석(1) 전체를 치밀하게 소결시키는 것이 가능하게 된다. 또한, 소결 후의 자석의 주상 내에 αFe 가 다수 석출되지 않아, 자석 특성을 크게 저하시키는 경우가 없다. 또한, 보자력 향상에 기여하는 Dy 또는 Tb만을 선택적으로 주상 입계에 편재시키는 것도 가능하게 된다. 또한, 본 발명은 이렇게 저온 분해에서 잔탄을 억제한다는 관점에서, 첨가하는 유기

금속 화합물로서는 저분자량의 것(예를 들어 탄소수 2 내지 6의 알킬기로 구성되는 것)이 바람직하게 사용된다.

[0100] (수소 중 가스 처리의 조건에 기초하는 실시예와 비교예의 비교 검토)

[0101] 도 17은 실시예 4와 비교예 4, 5의 영구 자석에 대해서 가스 온도의 조건을 변경하여 제조한 복수의 영구 자석 중의 탄소량[wt %]을 도시한 도면이다. 또한, 도 17에서는 가스 중의 수소 및 헬륨의 공급량을 1L/min로 하고 3시간 유지한 결과를 나타낸다.

[0102] 도 17에 도시한 바와 같이, He 분위기나 진공 분위기에서 가소한 경우와 비교하여, 수소 분위기에서 가소한 경우에는 자석 입자 중의 탄소량을 보다 크게 저감시킬 수 있는 것을 알 수 있다. 또한, 도 17로부터는, 자석 분말을 수소 분위기에서 가소할 때의 가스 온도를 고온으로 하면 탄소량이 보다 크게 저감하고, 특히 400℃ 내지 900℃로 함으로써 탄소량을 0.2wt % 미만으로 하는 것이 가능함을 알 수 있다.

[0103] 또한, 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5는 [영구 자석의 제조 방법 2]의 공정에서 제조된 영구 자석을 사용했지만, [영구 자석의 제조 방법 1]의 공정에서 제조된 영구 자석을 사용한 경우에도 마찬가지로의 결과를 얻을 수 있다.

[0104] 이상 설명한 바와 같이, 본 실시 형태에 따른 영구 자석(1) 및 영구 자석(1)의 제조 방법에서는, 분쇄된 네오디뮴 자석의 미분말에 대하여, $M-(OR)_x$ (화학식 중 M은 Dy 또는 Tb이고, R은 탄화수소를 포함하는 치환기이며, 직쇄이거나 분지여도 되고, x는 임의의 정수임)로 표시되는 유기 금속 화합물이 첨가된 유기 금속 화합물 용액을 첨가하고, 네오디뮴 자석의 입자 표면에 대하여 균일하게 유기 금속 화합물을 부착시킨다. 그 후, 압분 성형한 성형체를 수소 분위기에서 200℃ 내지 900℃에서 수시간 유지함으로써 수소 중 가스 처리를 행한다. 그 후, 진공 소결이나 가압 소결을 행함으로써 영구 자석(1)을 제조한다. 이에 따라, 종래에 비하여 Dy이나 Tb이 첨가되는 양을 소량으로 했다고 해도, 첨가된 Dy이나 Tb을 자석의 입계에 효율적으로 편재시킬 수 있다. 그 결과, Dy이나 Tb의 사용량을 감소시켜, 잔류 자속 밀도의 저하를 억제할 수 있음과 함께, Dy이나 Tb에 의한 보자력의 향상을 충분히 도모하는 것이 가능하게 된다. 또한, 다른 유기 금속 화합물을 첨가하는 경우와 비교하여 탈카본을 용이하게 행하는 것이 가능하고, 소결 후의 자석 중에 포함되는 탄소에 의해 보자력이 저하할 우려가 없고 또한 자석 전체를 치밀하게 소결하는 것이 가능하게 된다.

[0105] 또한, 자기 이방성이 높은 Dy이나 Tb이 소결 후에 자석의 입계에 편재하므로, 입계에 편재된 Dy이나 Tb이 입계의 역자구의 생성을 억제함으로써 보자력의 향상이 가능하게 된다. 또한, Dy이나 Tb의 첨가량이 종래에 비하여 적으므로, 잔류 자속 밀도의 저하를 억제할 수 있다.

[0106] 또한, 유기 금속 화합물이 첨가된 자석을 소결 전에 수소 분위기에서 가소함으로써 유기 금속 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 αFe 가 다수 석출되지 않아, 자석 특성을 크게 저하시키는 경우가 없다.

[0107] 또한, 특히 첨가하는 유기 금속 화합물로서 알킬기로 구성되는 유기 금속 화합물, 보다 바람직하게는 탄소수 2 내지 6의 알킬기로 구성되는 유기 금속 화합물을 사용하면, 수소 분위기에서 자석 분말이나 성형체를 가소할 때에 저온에서 유기 금속 화합물의 열분해를 행하는 것이 가능하게 된다. 이에 따라, 유기 금속 화합물의 열분해를 자석 분말 전체나 성형체 전체에 대하여 보다 용이하게 행할 수 있다.

[0108] 또한, 자석 분말이나 성형체를 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.

[0109] 그 결과, 소결 후에 자석에 잔존하는 탄소량이 0.2wt % 미만, 보다 바람직하게는 0.1wt % 미만이 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. 또한, 소결 후의 자석의 주상 내에 αFe 가 다수 석출되지 않아, 자석 특성을 크게 저하시키는 경우가 없다.

[0110] 또한, 특히 제2 제조 방법에서는, 분말상의 자석 입자에 대하여 가소를 행하므로, 성형 후의 자석 입자에 대하여 가소를 행하는 경우와 비교하여, 유기 금속 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.

[0111] 또한, 탈수소 처리를 행하는 공정은 200℃ 내지 600℃의 온도 범위에서 자석 분말을 소정 시간 유지함으로써 행하므로, 수소 가소 중 처리를 행한 Nd계 자석 중에 활성도가 높은 NdH_3 이 생성된 경우이더라도, 남김없이 활성도가 낮은 NdH_2 로 이행시키는 것이 가능하게 된다.

[0112] 또한, 본 발명은 상기 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위 내에서 다양한 개량, 변형이 가능한 것은 물론이다.

[0113] 또한, 자석 분말의 분쇄 조건, 혼련 조건, 가소 조건, 탈수소 조건, 소결 조건 등은 상기 실시예에 기재한 조건에 한정되는 것은 아니다.

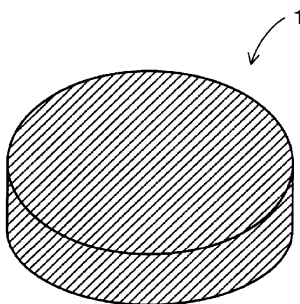
[0114] 또한, 상기 실시예 1 내지 4에서는 자석 분말에 첨가하는 Dy 또는 Tb를 포함하는 유기 금속 화합물로서 디스프로슘 n-프로폭시드, 디스프로슘 에톡시드, 또는 테르븀 에톡시드를 사용하고 있지만, $\text{M}-(\text{OR})_x$ (화학식 중 M은 Dy 또는 Tb이고, R은 탄화수소를 포함하는 치환기이며, 직쇄이거나 분지여도 되고, x는 임의의 정수임)로 표시되는 유기 금속 화합물이면 다른 유기 금속 화합물이어도 된다. 예를 들어, 탄소수가 7 이상인 알킬기로 구성되는 유기 금속 화합물이나, 알킬기 이외의 탄화수소를 포함하는 치환기로 구성되는 유기 금속 화합물을 사용해도 된다.

부호의 설명

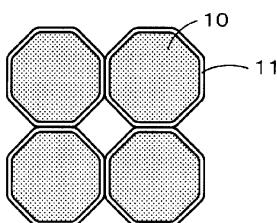
- [0115] 1: 영구 자석
10: Nd 결정 입자
11: Dy층(Tb층)
91: 주상
92: 입계상
93: αFe 상

도면

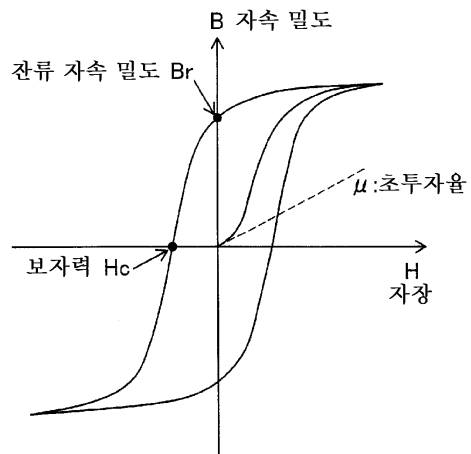
도면1



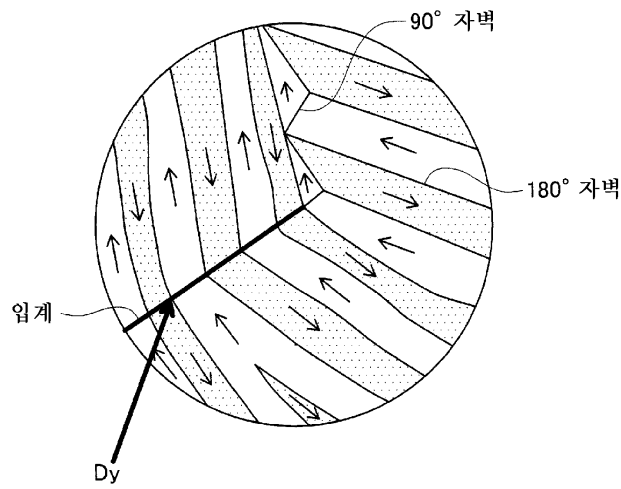
도면2



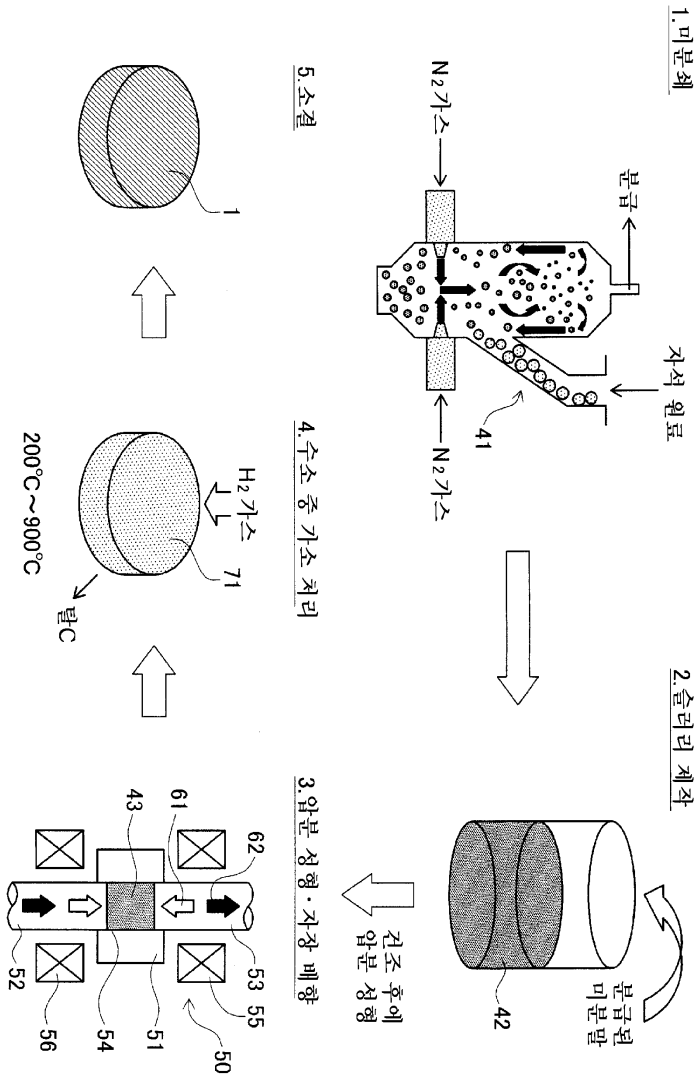
도면3



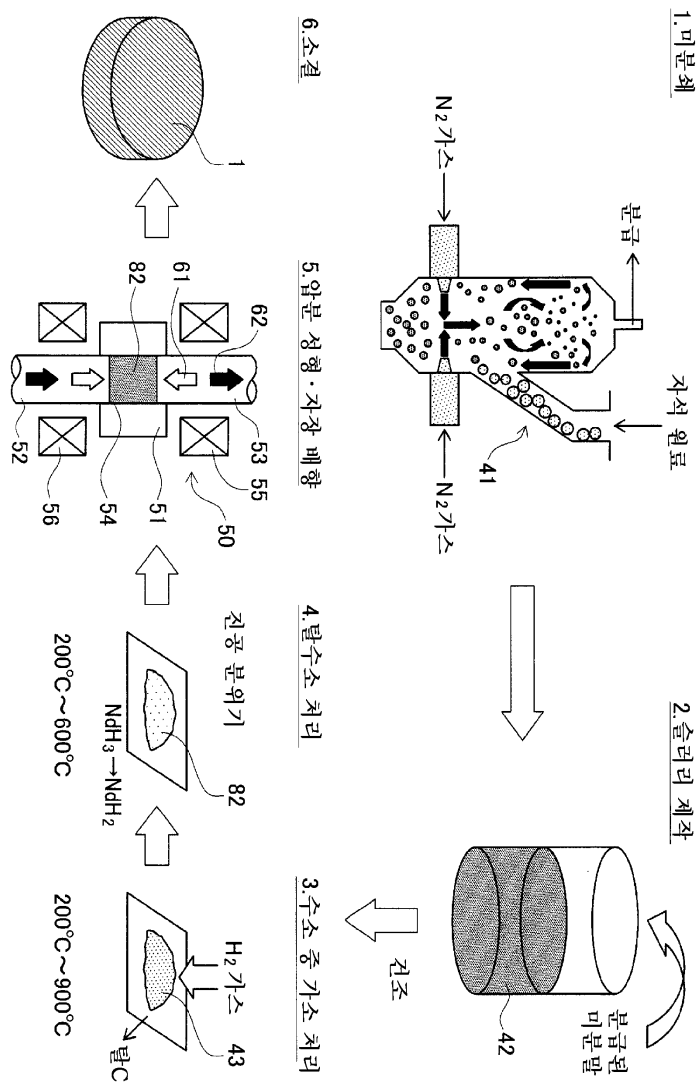
도면4



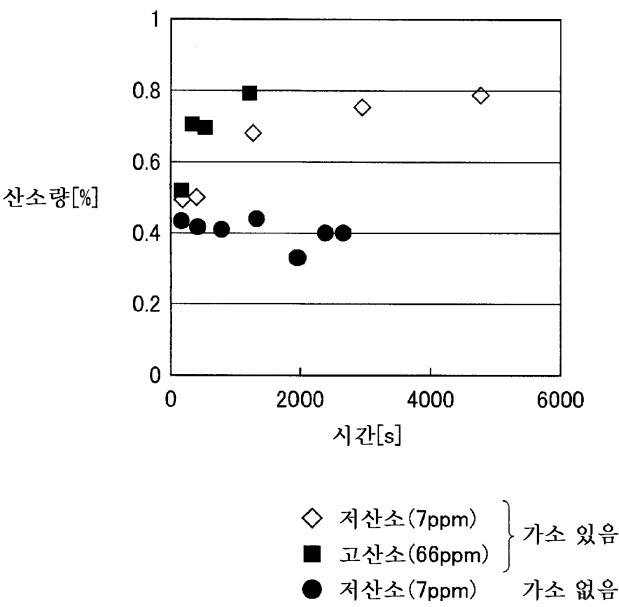
도면5



도면6



도면7

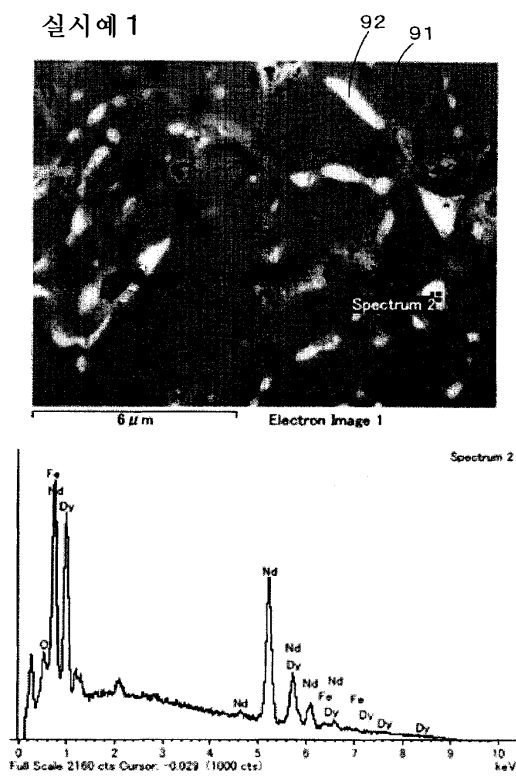


도면8

	M	OR	가소	탄소량(wt%)
실시예 1	Dy	n-프로폭시드	있음	0. 17
실시예 2	Dy	에톡시드	있음	0. 16
실시예 3	Tb	에톡시드	있음	0. 16
비교예 1	Dy	n-프로폭시드	없음	0. 20
비교예 2	Tb	에톡시드	없음	0. 27
비교예 3	Dy	아세틸아세토네이트	있음	0. 28

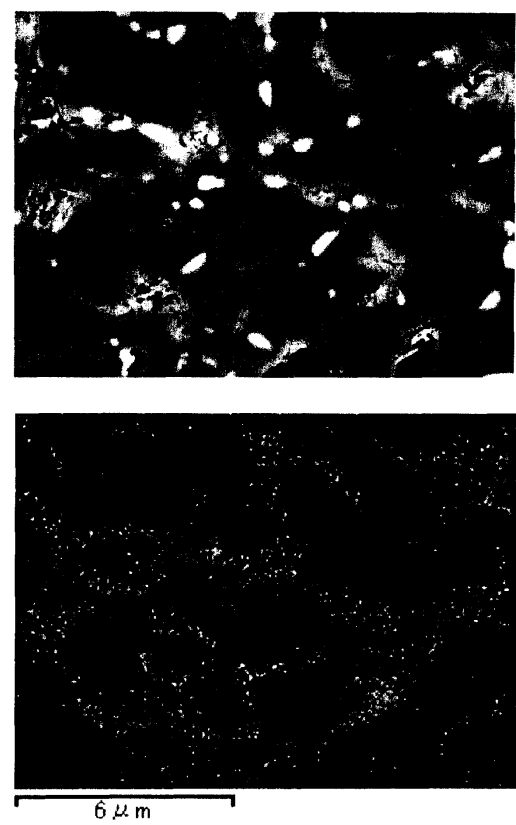
첨가물 M-(OR)x

도면9



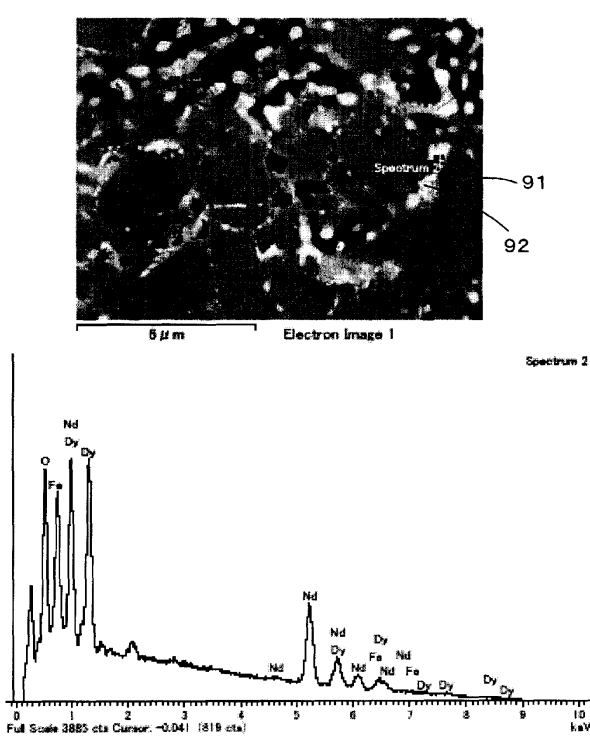
도면10

실시예 1

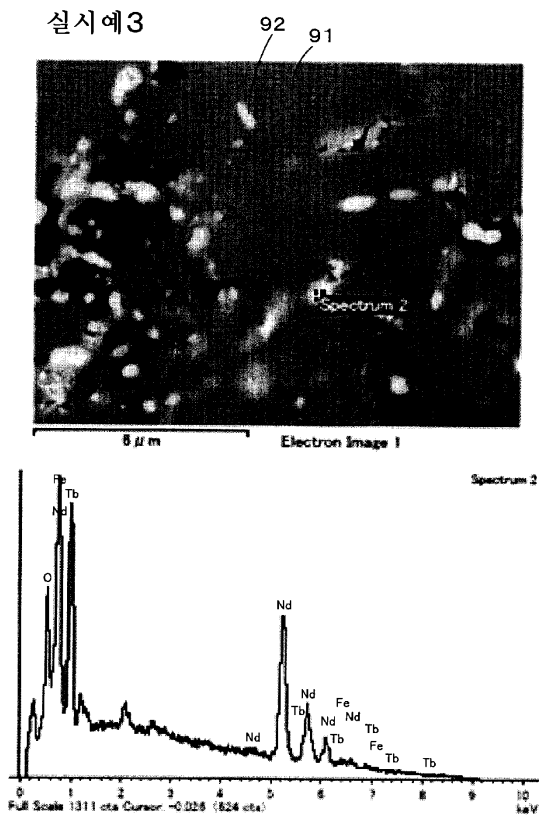


도면11

실시예 2

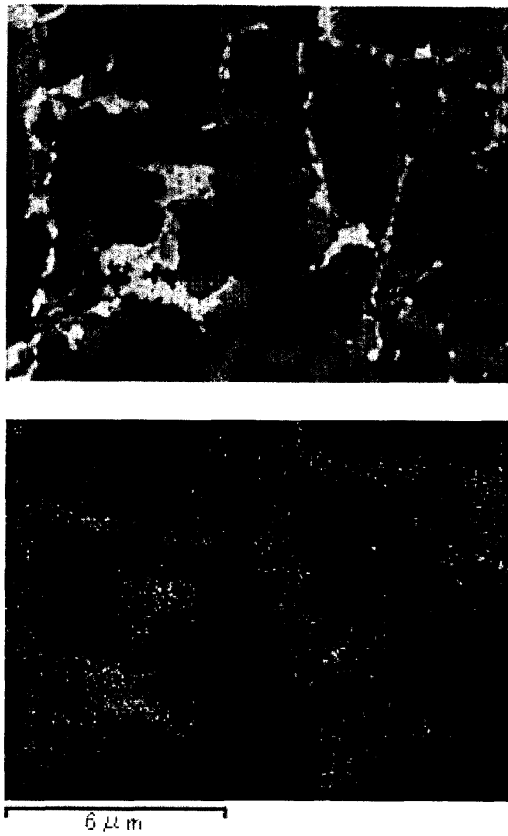


도면12



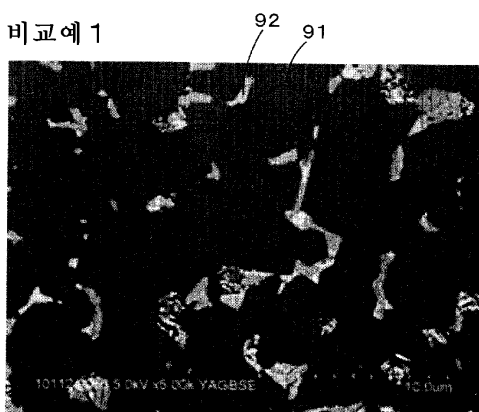
도면13

실시예 3

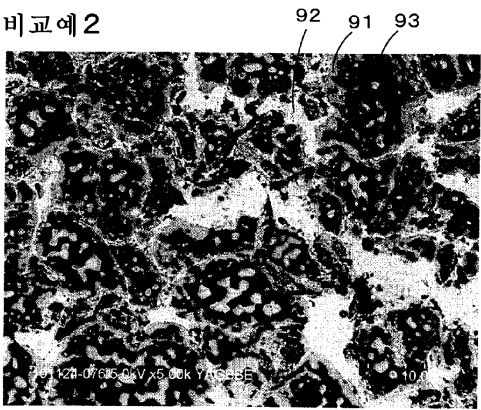


도면14

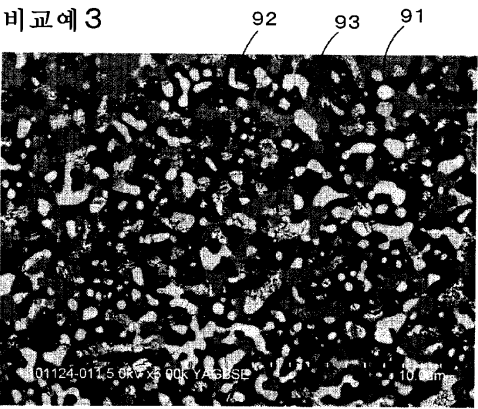
비교예 1



도면15



도면16



도면17

