



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0004476
(43) 공개일자 2018년01월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01F 41/02 (2006.01) H01F 1/057 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01F 41/0293 (2013.01)
H01F 1/0577 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0084063
(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

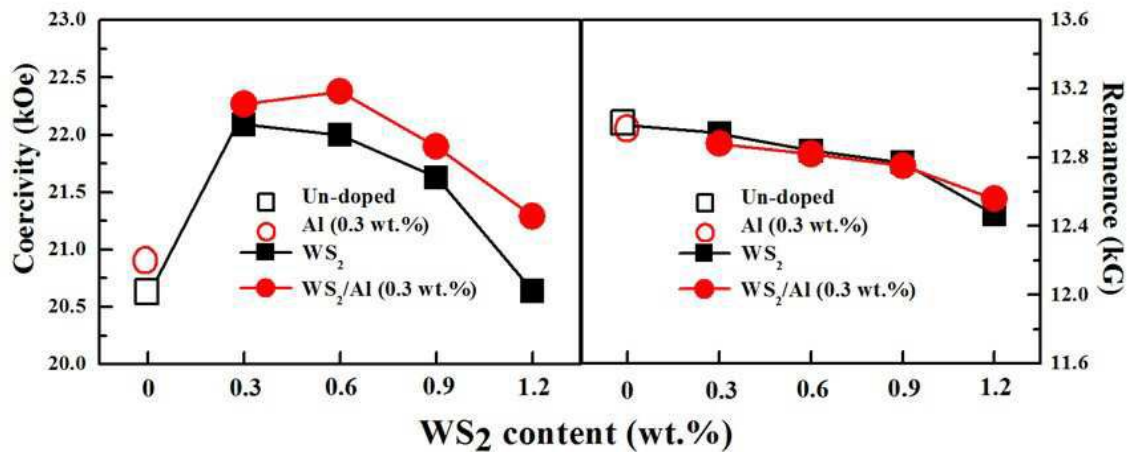
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 희토류계 영구 자석의 결정립 성장 제어 방법

(57) 요약

본 발명은 희토류계 소결자석의 제조방법에 있어서, 희토류계 자석 원료 분말 및 내화금속 황화물 분말을 이용하여 성형체를 형성하고, 상기 성형체에 대하여 소결 공정을 수행하여 예비 소결체를 형성한다. 이후, 상기 예비 소결체에 대하여 어닐링 공정을 수행하여 소결체를 형성한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01F 41/0246 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10043780

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 전략적 핵심소재 기술개발사업

연구과제명 80kw급 전기자동차 구동시스템용 회로류 저감형 고효율 자성소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 (주) 자화전자

연구기간 2015.11.01 ~ 2016.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

희토류계 자석 원료 분말 및 내화금속 황화물 분말을 이용하여 성형체를 형성하는 단계;

상기 성형체에 대하여 소결 공정을 수행하여 예비 소결체를 형성하는 단계; 및

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

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 내화금속 황화물은 니오븀 황화물, 몰리브덴 황화물, 텅스텐 황화물 또는 탄탈륨 황화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 희토류계 소결 자석의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 내화금속 황화물은 0.6 내지 1.2 μm 범위의 평균 직경을 갖는 분말을 포함하는 것을 특징으로 하는 희토류계 소결 자석의 제조 방법.

청구항 4

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

청구항 5

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

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 내화금속 황화물 분말은, 전체 성형체의 중량 대비 0.3 내지 0.9 중량%의 비율로 혼합된 것을 특징으로 하는 희토류계 소결 자석의 제조 방법.

청구항 7

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 8

제1항에 있어서, 상기 성형체를 형성하는 단계는 희토류-리치 상(rare earth-rich phase)의 용점을 하강시킬 수 있는 용점 하강 금속을 추가적으로 혼합하는 것을 특징으로 하는 희토류계 소결 자석의 제조 방법.

청구항 9

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, 중희토류 원소의 사용량을 감소할 수 있

으면서도 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] 특히, 결정립의 계면을 따라 소량의 중희토류 원소를 도핑시켜, 코어-셸 구조를 형성함으로써 보자력은 증가시키면서도 잔류 자속밀도의 저하는 억제할 수 있는 방법이 알려져 있다.
- [0004] 이러한 도핑 공정에 있어서, 중희토류 소스를 분말 형태로 첨가한 후 열처리하는 공정이나, 중희토류 소스를 이용한 입계 확산 공정(Grain Boundary Diffusion Process)을 통하여 코어-셸 구조의 미세구조를 제조하는 방법이 있다.
- [0005] 하지만, 상기 분말 첨가 공정은 셸의 두께가 너무 두껍게 형성되고, 코어로 중희토류가 과도하게 확산되어 계면 근방의 선택적인 도핑이 어려운 문제점이 있고, 다량의 중희토류가 첨가되어야 하는 문제점이 있다.
- [0006] 또한, 입계 확산 공정은 분말 첨가 공정 대비 입계 근방에 중희토류를 농축시킬 수 있으나, 그 확산 깊이가 제한적이고, 균질한 자성특성을 얻기 어려우며, 박형 또는 소형 자석만이 제조 가능하다는 문제점이 있다.
- [0007] 특히, Nd-Fe-B로 이루어진 결정립의 계면을 따라 디스플로슘(Dy)과 같은 중희토류 원소를 도핑할 경우, 디스플로슘(Dy)과 같은 중희토류 원소가 철(Fe)과 반강자성 결합을 이루으로써, 잔류 자화 특성 및 최대자기에너지적을 감소시키는 문제가 있다. 나아가, 디스플로슘(Dy)은 상당히 고가임에 따라 상업상 이용에 어려움 또한 있다.
- [0008] 따라서, 디스플로슘(Dy)과 같은 중희토류 원소의 사용을 절감하면서 보자력을 증대시킬 수 있는 공정에 대한 연구가 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 목적은 중희토류를 이용한 도핑 원소를 대체하여 보자력을 개선할 수 있는 희토류계 소결 자석의 제조 방법에 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명은 희토류계 소결 자석의 제조 방법에 있어서, 희토류계 자석 원료 분말 및 내화금속 황화물 분말을 이용하여 성형체를 형성하고, 상기 성형체에 대하여 소결 공정을 수행하여 예비 소결체를 형성한다. 이후, 상기 예비 소결체에 대하여 어닐링 공정을 수행하여 소결체를 형성한다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 내화금속 황화물은 니오븀 황화물, 몰리브덴 황화물, 텅스텐 황화물 또는 탄탈륨 황화물을 포함할 수 있다.
- [0012] 여기서서, 상기 내화금속 황화물은 0.6 내지 1.2 μm 범위의 평균 직경을 갖는 분말을 포함할 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 희토류계 자석 원료 분말은 Nd, B 및 Fe를 함유할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 있어서 상기 소결 공정은 1000 내지 1100°C의 온도 범위에서 수행될 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 내화금속 황화물 분말은, 전체 성형체의 중량 대비 0.3 내지 0.9 중량%의 비율로 혼합될 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 어닐링 공정은, 800 내지 950°C의 제1열처리 공정 및 400 내지 600°C의 제2열처리 공정을 포함하는 다단 열처리 공정을 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 성형체에는 희토류-리치 상(rare earth-rich phase)의 용점을 하강시킬 수 있는 구리, 알루미늄, 망간 또는 은의 금속 첨가물이 추가적으로 혼합될 수 있다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 희토류계 소결 자석의 제조 방법에 따르면, 내화금속 황화물을 첨가한 성형체를 소결하고 어닐링함으로써 희토류 자석을 제조한다. 따라서, 내화 금속으로 이루어진 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.
- [0019] 나아가, 내화금속 황화물이 소결 공정에서 분해되어 형성된 황 원소가 중희토류계 원소-리치 상(RE-rich phase)과 반응하여 새로운 중희토류 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, 중희토류 원소의 소비량이 절감되는 절감 효과를 확보할 수 있다.
- [0020] 또한, 내화금속 황화물 분말을, 모함금 제조 공정에서가 아니라 성형체를 형성하기 위한 희토류계 원료 분말 및 내화금속 황화물 분말을 상호 혼합하는 혼합 공정에서 공급함으로써 주상 내에 내화금속 함유 석출물이 형성되는 것이 억제될 수 있다. 따라서, 후속하는 소결 공정 또는 어닐링 공정에서 주상 내에 철 또는 붕소등의 원소가 지나치게 소비되는 것이 억제될 수 있다.
- [0021] 한편, 결정립들 사이의 입계상을 이루는 희토류계 원소-리치 상(rare-earth element-rich phase)의 용점을 하강시킬 수 있는 용점 하강 원소(예; 알루미늄, 구리, 은 등)를 추가적으로 성형체 내에 혼합함으로써 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.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 텅스텐 황화물의 함유량의 변화에 따른 실시예 1 내지 6 및 비교예 1내지 4에 따라 제조된 희토류계 소결 자석들 각각의 보자력 및 잔류자기를 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 비교예 1과 4 및 실시예 2와 5에 따라 제조된 희토류계 소결 자석들 각각에 대한 주사 전자 현미경 사진들이다.
- 도 3은 텅스텐 황화물의 함유량의 변화에 따른 실시예 2, 5와 6 및 비교예 1및 4에 따라 제조된 희토류계 소결 자석들 각각의 평균 입계 크기 및 표준 편차를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 비교예 1 및 실시예 2와 5에 따라 제조된 희토류계 소결 자석들 각각에 대한 주사 전자 현미경 사진들이다.
- 도 5는 실시예 5 및 비교예 4에 따라 제조된 희토류계 소결 자석들 각각에 대한 BSE 주사 전자 현미경 이미지들이다.
- 도 6은 텅스텐 황화물 분말의 평균 직경의 변화에 따른 텅스텐 황화물 분말의 함량 대비 보자력 및 잔류자화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 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.
- [0024] 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.
- [0025] 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 부

가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

- [0026] 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.
- [0027] **희토류계 소결 자석의 제조 방법**
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 희토류계 소결 자석의 제조 방법에 따르면, 희토류계 자석 원료 분말 및 내화금속 황화물 분말을 이용하여 성형체를 형성한다.
- [0029] 상기 성형체를 형성하기 위하여, 희토류계 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.
- [0030] 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.
- [0031] 희토류계 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,
- [0032] 상기 희토류계 계자석 원료 분말은, 해당 희토류계 원소들을 유도 용해(induction melting)시켜 합금화하고 스트립-캐스팅한 후 분말화하여 희토류계 자석 원료 분말을 형성할 수 있다.
- [0033] 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.
- [0034] 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.
- [0035] 반면에, 상기 내화금속 황화물 분말은, 전체 성형체의 중량 대비 0.3 중량%의 비율 미만일 경우, 결정립의 미세화를 효과적으로 달성할 수 없다.
- [0036] 상기 희토류계 자석 원료 분말 및 내화금속 황화물 분말을 혼합하여 혼합물을 형성한다. 이후, 상기 혼합물을 가압하여 성형체를 형성한다.
- [0037] 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.
- [0038] 이후, 상기 성형체에 대하여 소결 공정을 수행하여 예비 소결체를 형성한다.
- [0039] 상기 소결 공정에서의 소결 온도는 1000 내지 $1100^{\circ}C$ 로 조절될 수 있다. 이에 따라, 후속하여 형성되는 소결체가 보다 균일한 그레인 및 그레인 바운더리(입계)를 가질 수 있다.
- [0040] 특히, 상기 소결 공정에서 내화금속 황화물은 내화 금속 및 황으로 분리된다. 후속하는 어닐링 공정에서, 내화금속으로 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.
- [0041] 또한, 내화금속 황화물이 소결 공정에서 분해되어 형성된 황 원소는 중희토류계 원소-리치 상(RE-rich phase)과 반응하여 새로운 중희토류 원소-산소-황(RE-O-S) 상을 형성하게 된다. 따라서, 비자성상을 가짐에 따라 보자력

에 기여하지 못하는 Nd-Dy-O 상과 같은 희토류계 원소-리치 상(RE-rich phase)의 형성이 억제됨으로써, 희토류 원소의 소비량이 절감되는 절감 효과를 확보할 수 있다.

[0042] 상기 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] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 용점 하강 원소를 추가적으로 혼합되어 혼합물이 형성될 수 있다. 상기 혼합물을 이용하여 성형체 및 소결 자석이 형성될 수 있다.

[0048] 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.

[0049] 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.

[0050] 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.

[0051] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1과 2

[0052] 30중량% Nd, 3중량% Dy, 64. 1중량% B, 2중량%의 M(M=Cu, Al, Co 또는 Nb) 및 나머지 중량% Fe의 조성을 만족하도록 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 μm인 자석 원료 분말을 제조하였다.

[0053] 제조된 자석 원료 분말에 0.3 중량%(실시예 1), 0.6 중량%(실시예 2), 0.9 중량%(실시예 3) 및 1.2 중량%(비교예 2)의 황화 텅스텐 분말을 혼합하여 혼합 분말을 제조하였다. 이때, 황화 텅스텐 분말이 혼합되지 않은 자석 원료 분말이 비교예1에 해당된다. 이때, 황화 텅스텐 분말은 약 2 μm의 입경을 가졌다.

[0054] 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 성형체를 제조하였다.

[0055] 제조된 성형체를 진공 분위기(1×10^{-5} ~ 1×10^{-7} torr)에서 1,070℃로 4시간동안 소결하여 예비 소결체를 제조하였다.

[0056] 상기 예비 소결체에 대하여 어닐링 공정을 수행하였다. 상기 어닐링 공정에 따른, 진공 분위기(1×10^{-5} 내지 1×10^{-7} torr)에서 850℃로 2시간동안 제1 열처리한 후, 다시 530℃로 2시간동안 제2 열처리 공정이 수행되고, 이어서 500℃로 2시간동안 제3 열처리 공정이 수행되어 희토류계 소결 자석을 제조하였다.

[0057] 실시예 4 내지 6 및 비교예 3과 4

[0058] 실시예 4 내지 6의 경우, 실시예1 내지 3에 따른 각각의 혼합 분말을 형성할 때 0.3중량%의 알루미늄 분말이 자석 원료 분말에 추가적으로 공급되어 혼합 분말을 형성하는 점을 제외하고는 실시예 1 내지 3과 동일하게 희토류계 소결 자석을 제조하였다. 이때, 알루미늄 분말은 약 1 μm의 입경을 가졌다.

[0059] 한편, 비교예3의 경우, 혼합 분말을 형성할 때 황화 텅스텐 분말을 제외하고 0.3 중량%의 알루미늄 분말만을 자석 원료 분말에 공급하여 혼합 분말을 제조한 점을 제외하고는 실시예 1 내지 3과 동일하게 희토류계 소결 자석

을 제조하였다.

- [0060] 또한, 비교예4의 경우, 비교예2에 따른 1.2 중량%의 황화 텅스텐 분말에 더하여 0.3중량%의 알루미늄 분말이 자석 원료 분말에 추가적으로 공급되어 혼합 분말을 형성하는 점을 제외하고는 비교예 4와 동일하게 회토류계 소결 자석을 제조하였다.
- [0061] 실시예들 및 비교예들에서 제조된 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.
- [0062] 도 1은 텅스텐 황화물의 함유량의 변화에 따른 실시예 1 내지 6 및 비교예 1내지 4에 따라 제조된 회토류계 소결 자석들 각각의 보자력 및 잔류자기를 나타낸 그래프이다.
- [0063] 도 1을 참고하면, 비교예 1과 같이 아무것도 첨가 하지 않은(un-doped) Nd-Fe-B 소결자석의 경우, 20.67 kOe의 보자력 및 12.92 kG의 잔류자화 값을 나타낸다. 또한, 비교예 3과 같이 0.3 wt.% Al 만 첨가된 (Al-doped) 첨가 자석은 잔류자화의 변화없이, 보자력인 20.6 에서 20.78 kOe로 다소 증가한다.
- [0064] 실시예 1과 같이 0.3 wt.% WS₂만 첨가한 소결 자석은 12.9 kG 잔류자화 및 22 kOe 보자력을 가진다.
- [0065] 한편, 실시예 4 내지 6과 같이 중량비가 조절되는 WS₂ 및 0.3중량%의 알루미늄(Al) 분말을 동시에 첨가하여 성형체를 형성한 후, 상기 성형체를 소결하여 소결 자석에 해당한다. 이때, 실시예5에서 0.6 wt.% WS₂의 비율로 성형체를 형성하여 제조된 소결 자석은 22.4 kOe 보자력 및 12.9 kG의 잔류자화 값을 가졌다. 즉, 실시예 5에 따른 소결 자석이 여러 소결 자석들 중에서 가장 높은 특성을 나타낸다.
- [0066] 결과적으로, 실시예 4 내지 6에서와 같이 WS₂/Al 동시에 첨가하여 제조된 소결 자석에 관한 WS₂ 첨가량의 변화 (0 내지 0.6 wt.%)에 따른 보자력 (20.67 내지 22.4 kOe) 증가의 효과는, 실시예 1 내지 3에서와 같이 0.3 wt.% WS₂ 만 첨가한 소결 자석 (20.67 내지 22 kOe)의 경우 보다 우수함을 확인할 수 있다. 그러나, WS₂의 첨가량이 1.2 wt.% 보다 클 경우에 해당하는 비교예 2 및 4의 경우, 두 종류의 소결 자석 모두 보자력이 급격하게 감소함을 확인할 수 있다.
- [0067] 도 2는 비교예 1과 4 및 실시예 2와 5에 따라 제조된 회토류계 소결 자석들 각각에 대한 주사 전자 현미경 사진들이다. 도 3은 텅스텐 황화물의 함유량의 변화에 따른 실시예 2, 5와 6 및 비교예 1및 4에 따라 제조된 회토류계 소결 자석들 각각의 평균 입계 크기 및 표준 편차를 나타낸 그래프이다.
- [0068] 도 2 및 도 3을 참조하면, 결정립 크기 비교를 비교하면, 비교예1에 따라 제조된 소결 자석은 7.6 μm 크기의 결정립과 2.3의 결정립 분포도를 나타낸다. 한편, 비교예4에 따라 제조된 소결 자석은 6.9 μm 크기의 결정립으로 그 크기가 감소하나, 2.4의 결정립 분포도로 오히려 증가하여 균일도가 악화됨을 확인할 수 있다.
- [0069] 한편, 실시예 5(0.6 wt.% WS₂ 및 0.3 wt.% Al 첨가하여 제조된 소결 자석)의 경우, 6.31 μm 의 결정립 크기와 1.3의 결정립 분포도를 보이며, 가장 효과적으로 결정립 성장이 억제 되었고, 결정립 분포도 또한 향상됨을 확인할 수 있다.
- [0070] 도 4는 비교예 1 및 실시예 2와 5에 따라 제조된 회토류계 소결 자석들 각각에 대한 주사 전자 현미경 사진들이다.
- [0071] 도 4를 참조하면, Al 첨가의 효과로서 비교예 1 및 실시예 2와 5에 따른 소결 자석의 경우, 실시예5에 따른 알루미늄(Al)의 첨가에 따라 회토류-리치 입계상(Grain boundary phase)이 보다 균질하고 연속적으로 형성됨을 확인할 수 있다.
- [0072] 이에 따라, 첨가된 알루미늄(Al) 원소가 회토류 리치 상(Nd-rich phase)의 용점을 감소시키는 효과를 가짐에 따라 연속적인 입계상의 형성이 유도될 수 있다.
- [0073] 도 5는 실시예 5 및 비교예 4에 따라 제조된 회토류계 소결 자석들 각각에 대한 BSE 주사 전자 현미경 이미지들이다.
- [0074] 도 5를 참조하면, 0.6 wt.% WS₂ 및 0.3 wt.% Al이 첨가된 실시예 5에 따라 제조된 자석의 경우, W-함유된 석출

상이 입계에 효과적으로 분포하고 있음을 확인할 수 있다.

[0075] 반면, 1.2 wt.% WS_2 및 0.3 wt.% Al이 첨가되어 비교예 5에 따라 제조된 소결 자석의 경우, WS_2 의 과량 첨가로 인해, W-함유된 석출상이 입계 뿐만 아니라 그레 내에도 분포하고 있다. W이 그레인 내에 분포할 경우, W 원소 및 Fe 원소가 상호 결합하여 상대적으로 Fe-Fe 간의 강자성 결합이 감소된다. 그 결과, 소결 자석의 잔류자화 및 보자력이 감소된다.

[0076] 또한, W-함유된 석출상이 입계에서 보다 입내에 많이 형성되어 자석의 입자성장 억제 효과는 감소하였다. 그러므로 WS_2 함량이 0.9 wt.%를 초과할 경우, 그 자기적 특성이 악화될 수 있다.

[0077] 한편, 실시예 2 및 비교예 1과 2(WS_2 만 첨가) 및 실시예 5 및 비교예 3과 4 (변화되는 첨가량의 WS_2 및 0.3 wt.% Al이 첨가)에 따라 제조된 소결 자석에 있어서, Nd-리치 (Nd-Dy-O; $Nd_{82}O_{12}Dy_6$)상의 부피 분율을 확인할 수 있다. 상기 Nd-리치상은 비자성상으로 보자력의 향상이 크게 기여하지 못한 채 Dy 원소가 불필요하게 소모될 수 있다.

[0078] 보다 상세하게는, Nd-리치 (Nd-Dy-O; $Nd_{82}O_{12}Dy_6$)상이 첨가된 WS_2 이 소결 과정 중 분해되어 형성된 황 원소와 반응하여 Nd-O-S상 ((Nd-O-S; $Nd_{77}O_{15.8}S_{8.4}$))을 형성한다. 이로써, 상기 Nd-리치상은 비자성상으로 보자력의 향상이 크게 기여하지 못한 채 Dy 원소가 불필요하게 소모되는 것이 억제될 수 있다.

[0079] 한편, 실시예 2 및 비교예 1과 2(WS_2 만 첨가) 및 실시예 5 및 비교예 3과 4 (변화되는 첨가량의 WS_2 및 0.3 wt.% Al이 첨가)에 따라 제조된 소결 자석에서의 Nd-리치 (Nd-Dy-O; $Nd_{82}O_{12}Dy_6$)상의 부피 분율을 아래의 표로 나타낸다. 따라서, WS_2 이 첨가됨에 따라 Nd-리치 (Nd-Dy-O; $Nd_{82}O_{12}Dy_6$)상의 부피 분율이 감소함을 확인할 수 있다.

Samples	0 wt. %	0.6 wt. %	1.2 wt. %
WS_2	3.2	1.3	0.59
WS_2/Al	3.2	1.3	0.6

[0080]

[0081] 도 6은 텅스텐 황화물 분말의 평균 직경의 변화에 따른 텅스텐 황화물 분말의 함량 대비 보자력 및 잔류자화를 나타낸 그래프이다.

[0082] 도 6을 참조하면, WS_2/Al 도핑된 Nd-Fe-B 소결자석에 WS_2 분말 크기 변화에 따른 미세구조와 자기적 특성 변화 간의 상관관계를 알 수 있다. Al이 0.3 wt.% 첨가된 ($Nd_{30.0}Dy_{2.0}$)- Fe_{bal} . $B_{1.0}M_{2.5}$ 분말에 WS_2 분말을 크기 별로 0~0.8 wt.% 첨가하여 소결자석을 제조하였다. 이때, 석출상 크기 제어를 위한 WS_2 분말들은 습식분쇄기를 이용하여, 분말크기를 3.8, 1.2, 0.6 μm 로 각각 변화시켜 첨가하였다. WS_2 분말 크기 변화에 (3.8 μm , 1.2 μm , 0.6 μm) 따라, 최적의 자기적 특성을 내는 WS_2 첨가량은 (0.6, 0.5, 0.4 wt.%) 감소하였다. 그러나, 0.6 μm 분말 적용된 자석의 평균 결정립 크기는 7.6 에서 6.2 μm 로 가장 효과적으로 감소하였다.

[0083] 이는, 분말 크기가 미세화 됨에 따라, 입계에 형성된 석출상의 크기 및 분포가 효과적으로 제어 되어 적은 첨가량에도 결정립 성장 억제 효과가 극대화되었기 때문이다. 그 결과, 0.6 μm 분말 적용 소결 자석은 잔류자화 감소 없이 17.7에서 19.5 kOe로 가장 높은 보자력을 나타내었다. 석출상 크기가 제어됨에 따라, 입계에 형성된 W-Fe-B 석출상과 주상과의 격자 부정합되는 접촉 면적을 최소화 하여 구조적 결합에 따른 역자구 핵생성을 적절히 억제되었다. 또한, 석출상 분포도 향상으로 자구벽 핀닝 효과도 향상 시켰다. WS_2 분말이 과잉 첨가된 자석의 경우, 석출상이 입계 뿐만 아니라 입내에도 불균질하게 분포하면서 입자 성장 억제 효과가 감소하고 자기적 특성도 감소하였다. 결론적으로, WS_2/Al 첨가 자석의 석출상 크기의 제어는 평균결정립 크기를 효과적으로 감소시켰고, 역자구 핵생성이 적절히 억제되어 10.1% 보자력이 향상됨을 확인할 수 있다.

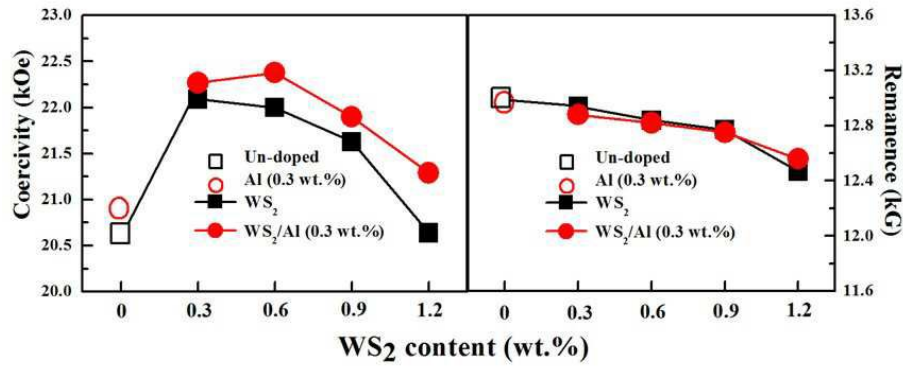
[0084] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속

하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

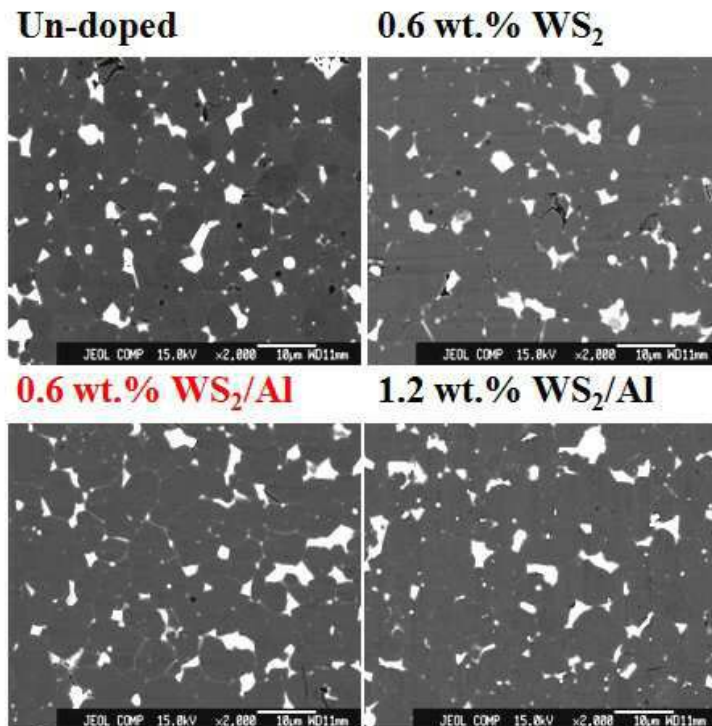
[0085] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

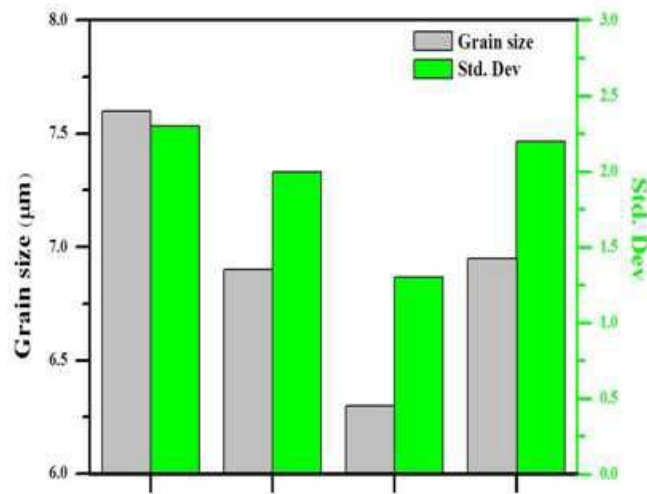
도면1



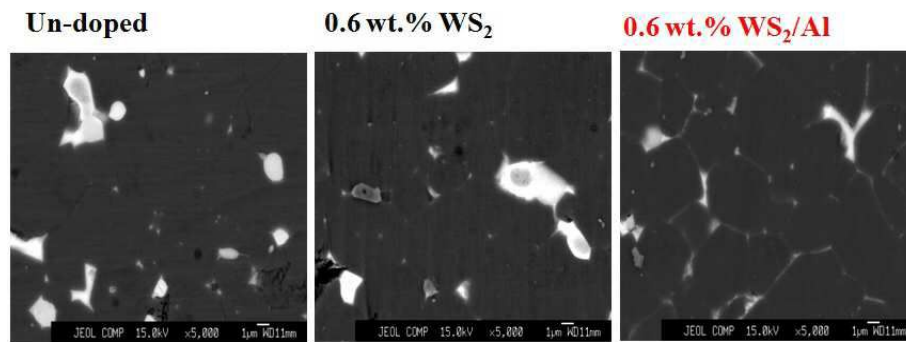
도면2



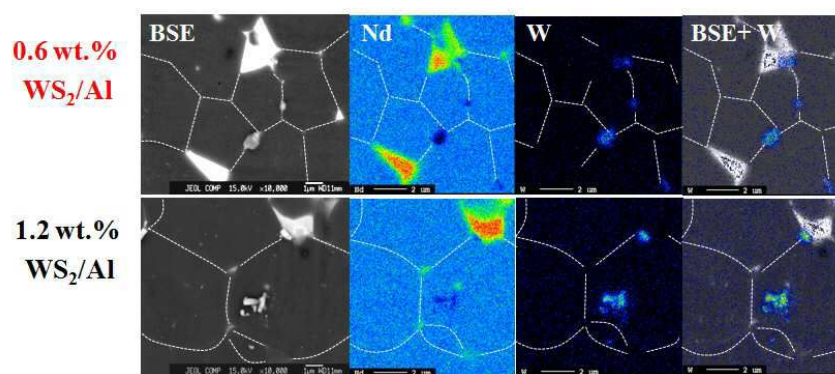
도면3



도면4



도면5



도면6

