

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) . Int. Cl. ⁷ H01F 1/057	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년12월12일 10-0535947 2005년12월05일	
(21) 출원번호 (22) 출원일자 번역문 제출일자 (86) 국제출원번호 국제출원일자	10-2003-7008575 2003년06월24일 2003년06월24일 PCT/JP2002/012033 2002년11월18일	(65) 공개번호 (43) 공개일자 (87) 국제공개번호 국제공개일자	10-2004-0030469 2004년04월09일 WO 2003/044811 2003년05월30일
(30) 우선권주장	JP-P-2001-00354315	2001년11월20일	일본(JP)
(73) 특허권자	가부시키가이샤 네오맥스 일본 오사카후 오사카시 쥬오쿠 기타하마 4-7-19		
(72) 발명자	니시우치다케시 일본국오사카이바라키시미초케야마1-10-16(567-0035) 카네키요히로가쓰 일본국교토교토시니시교쿠키타카수가쵸, 오아라노1602-2(610-1152) 히로사와사토시 일본국시가오츠시미도리쵸26-7(520-0221) 미요시토시오 일본국오사카미시마군시마모토쵸히로세1-822-1(618-0011)		
(74) 대리인	특허법인우린		

심사관 : 이학왕

(54) 희토류계 본드자석용 컴파운드 및 그것을 이용한 본드자석

요약

희토류합금분말과 결합제를 포함하는 희토류계 본드자석용 컴파운드로서, 희토류합금분말은, 조성식 $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$ (T는 Co 또는 Ni로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소, Q는 B 및 C로 구성되는 군에서 선택되는 원소이고 B를 반드시 포함하는 적어도 1종의 원소, R은 La 및 Ce를 실질적으로 포함하지 않는 1종 이상의 희토류원소, m는 Ti, Zr 및 Hf로 구성되는 군에서 선택되는 금속원소이고 Ti를 반드시 포함하는 적어도 1종의 금속원소, 조성비율 x,y,z 및 M이 각각 $10 \leq x \leq 20$ %, $6 \leq y \leq 10$ %, $0.1 \leq z \leq 12$ %, 및 $0 \leq m \leq 0.5$)로 표현되는 조성을 가지고, 더욱이 2종류 이상의 강자성 결정상을 함유하고, 경자성상의 평균결정입경이 10nm 이상 200nm 이하, 연자성상의 평균결정입경이 1nm 이상 100nm 이하의 범위내에 있고, 더욱이 상기 연자성상의 평균결정입경은 상기 결자성상의 평균결정입경 보다 작은 조작을 구비하는, Ti함유 나노컴포지트 자석분말입자를 2질량% 이상 포함한다.

대표도

도 3

색인어

희토류계 합금 분말, 자석분말, 자석용 컴파운드, Ti함유 나노컴포지트

명세서

기술분야

본 발명은 희토류계 본드자석용 컴파운드 및 그것을 이용한 희토류계 본드자석에 관한 것이다.

배경기술

현재, 본드자석은, 각종 모터, 액츄에이터, 스피커, 메터, 포커스컨버전스링 등의 전기기기에 이용되고 있다. 본드자석이라는 것은, 자석용 합금분말(자석분말)과 결합제(수지 또는 저용접금속)을 혼합하고, 성형 고화하는 것에 의하여 제조되는 자석이다.

종래 본드자석용의 자석분말로서, Magnequench International사(이하 MQI사 라고 칭함)에서 시판하고 있는 Fe-R-B계 자석분말, 소위 MQ분이라고 널리 알려져 있다. MQ분은, 일반적으로 $Fe_{100-a-b}B_aR_b$ (Fe는 철, B는 붕소, R은 Pr, Nd, Dy 및 Tb로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 희토류원소)의 조성식으로 표현되고, 이러한 조성식 중의 a 및 b는, 1원자%≤a≤6원자%, 및 10원자%≤b≤25원자%의 관계를 만족하고 있고, R은 함유율(b)이 높은 희토류합금분말이다.

MQ분으로 대표되는 종래의 본드자석용의 합금분말은, 용융된 원료합금(즉 합금용탕)을 급랭응고시키는 것에 의하여 제조된다. 이러한 액체급랭법(멜트퀸칭법: melt-quenching)법으로서, 단일 롤러법(전형적으로는 멜트스피닝법:(melt-spinning)법)이 이용되는 것이 많다. 하나의 롤러를 이용하는 단롤러법은, 합금용탕을 회전하는 냉각롤러에 접촉시키는 것에 의하여 냉각하고 응고시키는 방법이다. 이러한 방법에 의한 경우, 급랭합금의 형상은 냉각롤러의 표면원주속도 방향을 따라 박대(리본)형상으로 연장된 것으로 된다. 이와 같이 하여 제조되는 급랭합금박대는, 열처리된 후, 예를 들면 평균입경이 $300\mu m$ 이하(전형적으로는 약 $150\mu m$)가 되도록 분쇄되고, 영구자석용의 희토류합금분말로 된다. 이하에서는, 액체급랭법으로 제조되는 상술한 희토류합금분말을 단순히 "종래의 급랭자석분말"이라고 칭하는 것으로 하고, 후술하는 나노컴포지트 자석분말을 포함하지 않는 것으로 한다.

종래의 급랭자석분말과 수지(여기에서는 고무 또는 에라스토머를 포함하는 것으로 한다)와 혼합하고, 본드자석용 컴파운드(이하 단순히 "컴파운드"라고 칭함)가 제조된다. 이러한 컴파운드에는, 윤활제나 커플링제 등의 첨가제가 혼합되는 것도 있다.

이러한 컴파운드를, 예를 들면 압축 성형, 압출성형 또는 사출 성형에 의하여 소망 형상으로 성형하고, 영구자석의 성형체 ("영구자석체"라고도 칭함)로서 본드자석이 얻어진다. 또한 압축성형이나 압축성형에 의하여 제조되는 본드자석은, 결합제의 함유율이 작아서, 자석분말을 부식에서 지킬 수 있기 때문에, 다시 표면처리가 시행되는 것도 있다.

한편, 근년에는, 본드자석으로 이용되는 자석분말로서, 비교적 코스트가 저렴하다는 이점에서, 철기재(iron based)의 희토류합금(특히 Fe-R-B계)의 나노컴포지트 자석("교환스프링자석"이라고 칭하기도 한다) 분말이 이용되기도 한다. Fe-R-B계의 나노컴포지트 자석은, 예를 들면 Fe_3B 또는 $Fe_{23}B_6$ 등의 연자성상인 철기재의 불화물의 미세결정과, 경사성상인 $R_2Fe_{14}B$ 상의 미세결정이 동일 금속조직에 있어서 균일하게 분포하고, 양자가 교환상호 작용에 의하여 자기적으로 결합한 철기재합금 영구자석이다(예를 들면 일본국 특허공개 2001-244107호 공보 참조).

나노컴포지트 자석은, 연자성상을 포함하지만, 연자성상과 경자성상과의 자기적 결합(교환상호작용)에 의하여 우수한 자기특성을 발휘한다. 또한 Nd 등의 희토류원소(R)을 포함하지 않는 연자성상이 존재하는 결과, 전체로서 희토류원소(R)의 함유량이 낮게 억제된다(전형적으로는 R의 함유율이 4.5원자%). 이러한 것은, 자석의 제조코스트를 저감하고, 자석을 안

정적으로 공급하는 점에서 적합하다. 또한 산소에 대하여 활성인 R의 함유율이 낮아서, 내식성도 우수하다. 그리고 이러한 나노컴포지트 자석도, 액체급랭법에 의하여 제조된다. 이러한 나노컴포지트 자석을 소정의 방법에 의하여 분쇄하고, 나노컴포지트 자석분말을 얻는다.

그러나 상술한 합금분말(자분)을 이용하여 제조되는 종래의 희토류계 본드자석용 컴파운드에는, 다음과 같은 문제가 있다.

종래의 급랭자석분말(예를 들면 MQ분)은, 우수한 자기특성에 기여하는 균일한 미세조직을 얻기 때문에, 합금 용탕을 고속으로 급랭할 필요가 있다. 예를 들면 종래의 급랭자석분말을 단롤러법에 의하여 제조하는 경우에는, 롤러표면 원주속도를 20m/초 이상으로 하고, 두께 50 μm 이하의 (전형적으로 20~40 μm) 급랭합금(전형적으로는 박대형상)을 형성한다.

그러나, 이와 같이 하여 얻어진 급랭합금을 분쇄하여 얻어지는 분말은, 아스펙트비가 0.3미만의 입자가 대부분을 차지한다. 이와 같은 형상의 분말과 결합제를 혼합하여 얻어지는 희토류계 본드자석용 컴파운드(이하에서는 "컴파운드"라고 칭함)는, 예를 들면 사출 성형시의 유동성이 나쁘다. 이 때문에, 보다 고온 및/또는 고압에서 성형할 필요가 있거나, 이용되는 수지의 종류나 사용방법이 제한되기도 하고, 유동성을 확보하기 위하여 자석분말의 함유량이 제한되는 것이 있다. 또한 복잡한 형상의 것이나, 일본국 특허공개 평성11-206075호에 기재되어 있는 바와같이 자석매설형 모터를 구비하는 IPM(Interior Permanent Magnet)형 모터와 같이, 작은 간극(예를 들면 2mm 폭)에 충진되는 본드자석을 성형하는 것은 곤란하였다. 그리고 본 명세서에서, 아스펙트비는 입자의 ("단축방향사이즈/장축방향사이즈")를 지칭하는 것으로 한다.

더욱이 종래의 급랭자석분말(예를 들면 MQ분)을 이용한 컴파운드는, 자분이 대기중에서 용이하게 산화되기 때문에, 사출 성형시의 가열에 의하여 자분 자체의 특성이 열화되고, 최종적으로는 충분한 자기특성을 가지는 본드자석을 얻을 수 없는 점이 있다. 본 발명자의 실험에 의하면, 이러한 산화는 특히 종래의 급랭자석분말이, 입경이 53 μm 이하의 입자를 함유하는 경우에 현저하게 제기된다.

따라서, 종래의 급랭자석분말을 이용한 컴파운드에서 자석을 제조하는 경우, 성형시의 가열에 의한 산화를 억제하기 위하여 성형온도가 제한되고, 그 결과 유동성 등의 성형성을 희생하게 된다.

더욱이 사출 성형이나 압출 성형에 이용되는 컴파운드는, 컴파운드를 제조하는 공정에서, 결합제인 열가소성수지를 용융하기 위하여 가열되어서, 제조공정중에 컴파운드 중의 자석분말이 산화되고, 자기특성이 저하되는 것도 있다.

또한 사출 성형후의 성형체를 런너부에서 분단하면, 성형체의 분단부에 있어서, 자석분말이 수지에서 노출된다. 더욱이 자분(자석분말) 자체가 분단된 표면이 노출되는 것도 있다. 이와 같이 자석분말이 노출된 부분이 있으면, 이러한 부분에서 부식이 진행되기 쉽다는 문제가 있다. 이러한 문제는, 수지와 자석분말과의 친숙함이 나쁜 경우에 현저하고, 재료의 조합뿐만 아니라, 수지와 자석분말재료와의 혼합공정에 의존한다. 즉, 종래의 급랭자석분말은, 아스펙트비가 작아서, 컴파운드의 제조공정에서 균일하게 혼합되기 어렵고, 그 결과로서 얻어진 컴파운드는 수지와 자석분말과의 혼련성이 충분하지 않고, 자석분말입자가 노출되는 것이 있었다. 또한 자석분말의 아스펙트비가 크기 때문에, 혼합공정에서 전단력에 의하여 자석분말이 파괴되어 새로운 표면이 형성되기 쉽고, 그 결과 얻어진 컴파운드 중의 자석분말이 산화되기 쉬운 문제가 있었다.

한편, 종래의 Fe-R-B계의 나노컴포지트 자석분말은, 희토류원소의 함유율이 비교적 낮고, 전형적으로는 경자성상의 체적비율이 30% 이하이다. 그 때문에 자기특성(예를 들면 보자력H_{Cj})이 종래의 급랭자석분말(MQ분 등)에 비하여 낮아서, 그것만을 이용한 컴파운드는, 충분한 자기특성을 구비하는 본드자석을 형성하는 것은 어렵다. 예를 들면 하드디스크 드라이브 장치(HDD)의 모터용 본드자석을 얻는 것이 불가능하였다. 따라서 상술한 종래의 나노컴포지트 자석분말은 종래의 급랭자석분말과 혼합하여 사용할 필요가 있고, 그 결과로서 종래의 급랭자석분말을 이용한 컴파운드가 가지는 상기 문제를 완전하게 배제하면서 우수한 자기특성을 가지는 본드자석을 얻는 것은 어려웠다.

발명의 상세한 설명

본 발명은, 이러한 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 그 주된 목적은, 본드자석을 성형하는 경우의 가열에 의하여 자기특성의 열화를 억제함과 같이, 유동성 등의 성형성을 개선하고, 우수한 자기특성과 내식성을 가지는 희토류계 본드자석을 얻는 것이 가능한 희토류계 본드자석용 컴파운드를 제공하는 것이다.

본 발명에 의한 희토류계 본드자석용 컴파운드는, 희토류합금분말과 결합제를 포함하는 희토류계 본드자석용 컴파운드로서, 상기 희토류합금분말은, 조성식 $\text{Fe}_{100-x-y-z}\text{Q}_x\text{R}_y\text{M}_z$ 또는 $(\text{Fe}_{1-\text{m}}\text{T}_\text{m})_{100-\text{x}-\text{y}-\text{z}}\text{Q}_x\text{R}_y\text{M}_z$ (상기 두 개의 조성식 중에서 T는 Co 및 Ni로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소, Q는 B 및 C로 구성되는 군에서 선택되는 원소이고 B를 반드시

포함하는 적어도 1종의 원소, R은 La 및 Ce를 실질적으로 포함하지 않는 1종 이상의 희토류원소, M는 Ti, Zr 및 Hf로 구성되는 군에서 선택되는 금속원소이고 Ti를 반드시 포함하는 적어도 1종의 금속원소, 조성비율 x, y, z 및 m 이 각각 $10 < x \leq 20$ 원자%, $6 \leq y < 10$ 원자%, $0.1 \leq z \leq 12$ 원자%, 및 $0 \leq m \leq 0.5$)로 표현되는 조성을 가지고, 더욱이 2종류 이상의 강자성 결정상을 함유하고, 경자성상의 평균결정입경이 10nm 이상 200nm 이하, 연자성상의 평균결정입경이 1nm 이상 100nm 이하의 범위내에 있고, 더욱이 상기 연자성상의 평균결정입경은 상기 경자성상의 평균결정입경 보다 작은 조직을 구비하는, Ti함유 나노컴포지트 자석분말입자를 2질량% 이상 포함하는 것을 특징으로 한다.

실시예에 있어서, 상기 연자성상은 상기 경자성상의 사이의 입계에 존재한다.

상기 Ti함유 나노컴포지트 자석분말입자의 아스펙트비는 0.3 이상 1.0 이하의 범위 내에 있는 것이 바람직하다.

상기 희토류합금분말은, 입경이 $53\mu\text{m}$ 이하의 상기 Ti함유 나노컴포지트 자석분말을 10질량% 이상 포함하는 것이 바람직하다.

상기 희토류합금분말은, 입경이 $38\mu\text{m}$ 이하의 상기 Ti함유 나노컴포지트 자석분말입자를 8% 이상 함유하는 것이 바람직하다.

상기 희토류합금분말은, 상기 Ti함유 나노컴포지트 자석분말 입자를 70질량% 이상 포함하는 것이 바람직하다.

상기 희토류합금분말은, 상기 Ti함유 나노컴포지트 자석분말입자만으로 구성하는 것이 바람직하다.

상기 희토류합금분말은, 300°C 의 가열온도에서 대기중에 1시간 방치한 후 산소함유율이 0.24질량% 미만인 것이 바람직하다.

상기 희토류합금은, 350°C 의 가열온도에서 대기중에 1시간 방치한 후 산소함유율이 0.20질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

대기중에 400°C 에서 10분간 방지한 경우의 산화에 의한 질량증가가 0.26질량% 미만인 것이 바람직하다.

상기 결합제는 열가소성 수지를 포함하여도 좋다. 그리고 상기 결합제는 열경화성수지와 열가소성수지를 포함하여도 좋다.

상기 열가소성수지의 연화점이 180°C 이상인 것이 바람직하다.

상기 희토류합금분말을 상기 희토류합금분말과 상기 결합제와의 합계의 60질량%~99질량% 포함하는 것이 바람직하다.

상기 희토류합금분말은, $60\mu\text{m}$ 이상 $300\mu\text{m}$ 이하의 두께의 금랭합금을 분쇄하는 것에 의하여 제조되는 분말입자로 구성되는 것이 바람직하다.

상기 희토류합금분말은, 스트립캐스트법을 이용하여 얻어지는 금랭합금을 분쇄하는 것에 의하여 제조되는 분말입자로 구성되는 것이 바람직하다.

그리고 커플링제를 더 포함하는 것이 바람직하다.

본 발명에 의한 희토류계 본드자석은, 상기 어느 하나의 희토류계 본드자석용 컴파운드를 이용하여 제조된다. 어떤 바람직한 실시예에 의한 희토류계 본드자석은, 사출 성형법에 의하여 형성된다. 이 때, 상기 희토류계합금분말의 충진율은 60체적% 이상인 것이 바람직하다.

도면의 간단한 설명

도 1은, Ti가 첨가되어 있지 않은 Nd-Fe-B나노컴포지트 자석의 최대자기 에너지적(BH_{\max})와 봉소농도와의 관계를 보인 그래프이다. 그래프 중에서 흰색 바이는 10~14원자%의 Nd를 함유하는 시료의 데이터를 보이고, 검은 바이는 8~10원자%의 Nd를 함유하는 시료의 데이터를 보이고 있다.

도 2는, Ti가 첨가된 Nd-Fe-B나노컴포지트 자석의 최대자기 에너지적(BH_{max}) 와 봉소농도와의 관계를 보인 그래프이다. 그래프 중에서 흰색의 바이는 10~14원자%의 Nd를 함유하는 시료의 데이터를 보이고, 검은 바이는 8~10원자%의 Nd를 함유하는 시료의 데이터를 보이고 있다.

도 3은 본 발명에 의한 자석에 있어서의 $R_2Fe_{14}B$ 형 화합물상과 (Fe,Ti)-B상을 보이는 모식도이다.

도 4는, Ti를 첨가한 경우 및 Ti에 대신하여 Nb 등을 첨가한 경우에 있어서의 금속융고합금의 결정화과정의 미세조직의 변화를 모식적으로 도시한 도면이다.

도 5의 (a)는, 본 발명에 의한 철기재의 희토류합금 자석을 위한 금속합금을 제조하는 방법을 이용하는 장치의 전체 구성을 보인 단면도이고, 도 5의 (b)는 금속융고가 진행되는 부분의 확대도이다.

도 6의 (a)는 본 발명에 관하여 분쇄전의 합금 및 분쇄후의 분말입자를 모식적으로 보인 사시도이고, 도 6의 (b)는 종래기술에 관하여 분쇄전의 합금 및 분쇄후의 분말입자를 모식적으로 도시한 사시도이다.

도 7의 (a)는 본 발명의 실시예에서 사용하는 편밀장치의 구성을 보인 도면이고, 도 7의 (b)는 도 7의 (a)에 도시한 편밀장치의 편의 배열을 보인 도면이다.

도 8의 (a)는 본 발명의 실시예에서 사용하는 가스애프트마이즈장치의 구성을 보인 도면이고, 도 8의 (b)는 상기 장치를 이용하는 가스노즐을 보인 사시도이다.

도 9는 본 발명에 의한 Ti함유 나노컴포지트 자분 및 종래의 금속자석분말의 가열질량증가율을 보인 그래프이다.

도 10은 입도분포가 다른 Ti함유 나노컴포지트 자분을 이용하여 형성된 본드자석성형체의 밀도를 보인 그래프이다.

도 11은 본 발명에 의한 실시예의 영구자석 회전자형을 구비하는 스텝핑모터(100)의 구성을 모식적으로 보인 분해사시도이다.

도 12의 (a)~(d)는, 본 발명에 의한 실시예의 본드자석 일체성형형의 로터(200) 및 그 성형공정을 도시한 도면이다.

도 13은 본 발명에 의한 실시예의 자석매설형 로터(300)의 구성을 보인 모식도이다.

도 14의 (a) 및 (b)는 본 발명에 의한 실시예의 로터리엔코더(411)의 구조를 모식적으로 보인 도면이다.

도 15의 (a) 및 (b)는 본 발명에 의한 실시예의 자기를러(507)를 구비하는 전자사진용의 프로세스카트리지(501)의 구성을 모식적으로 보인 단면도이다.

도 16의 (a) 및 (b)는 본 발명의 실시예4, 비교예2 및 비교예3의 컴파운드를 이용한 본드자석의 상대온도 90%의 고온고습 하에 방치한 후의 내식성을 평가한 결과를 보인 그래프이고, 도 16(a)는 질량증가율을 방치시간에 대하여 플로트한 그래프이고, 도 16(b)는 자속(Φopen)의 변화율을 방치시간에 대하여 플로트한 그래프이다.

실시예

본 발명에 의한 희토류계 본드자석용 컴파운드는, 그것이 포함하는 희토류합금분말(이하 "자분"이라고 칭함)이, Ti함유 나노컴포지트 자석분말(이하 "Ti함유 나노컴포지트 자분"이라고 칭함)을 2질량%이상 포함하고 있다.

Ti함유 나노컴포지트 자분은, 조성식 $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$ (T는 Co 또는 Ni로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소, Q는 B 및 C로 구성되는 군에서 선택되는 원소이고 B를 반드시 포함하는 적어도 1종의 원소, R은 La 및 Ce를 실질적으로 포함하지 않는 1종 이상의 희토류원소, M는 Ti, Zr 및 Hf로 구성되는 군에서 선택되는 금속원소이고 Ti를 반드시 포함하는 적어도 1종의 금속원소, 조성비율 x,y,z 및 m이 각각 $10 < x \leq 20$ 원자%, $6 \leq y < 10$ 원자%, $0.1 \leq z \leq 12$ 원자%, 및 $0 \leq m \leq 0.5$)로 표현되는 조성을 가지고, 더욱이 2종류 이상의 강자성 결정상을 함유하고, 경자성상의 평균결정입경이 10nm 이상 200nm 이하, 연자성상의 평균결정입경이 1nm 이상 100nm 이하의 범위내에 있고, 더욱이 상기 연자성상

의 평균결정입경은 상기 경자성상의 평균결정입경 보다 작은 조직을 구비하고 있다. Ti함유 나노컴포지트 자분은, 상기 조성식에 있어서 조성비율 x, y, z 및 m 이 각각 $10 < x < 17$ 원자%, $7 \leq y \leq 9.3$ 원자%, $0.5 \leq z \leq 6$ 원자%를 만족하는 것이 바람직하고, $8 \leq y \leq 9.0$ 을 만족하는 것이 더욱 바람직하다. 그리고 $15 < x \leq 20$ 원자%인 때에는, $3.0 < z < 12$ 원자%를 만족하는 것이 바람직하다.

본 발명에 의한 컴파운드가 포함하는 Ti함유 나노컴포지트 자분은, 상술한 바와 같은 조성 및 조직을 구비하고 있어서, 경자성상과 연자성상이 자기적인 교환상호작용에 의하여 결합되어 있고, 희토류원소의 함유율이 비교적 낮음에도 불구하고, 종래의 금령자석분말과 동등 또는 그 이상의 우수한 자기특성을 가지며, 더욱이 Fe_3B 상을 주상으로 하는 종래의 나노컴포지트 자석분말 보다도, 우수한 자기특성을 구비한다(특히 보자력(Hcj)이 높음). 구체적으로는 본 발명에 의한 컴파운드가 포함하는 Ti함유 나노컴포지트 자분은, 최대 에너지적(BH)_{max}: 70kJ/m^3 이상, 보자력(Hcj): 700kA/m , 이상, 잔류자속밀도(Br): 0.7T 이상을 실현할 수 있고, 더욱이 최대 에너지적(BH)_{max}: 90kJ/m^3 이상, 보자력(H_{cj}): 800kA/m 이상, 잔류자속밀도(B_r): 0.8T 이상을 얻을 수 있다(예를 들면 표 3 참조). 그리고 Ti함유 나노컴포지트 자분은, 종래의 나노컴포지트 자석분말에서는 얻는 것이 어려웠던, 480kA/m 이상의 보자력(H_{cj})을 용이하게 얻는 것이 가능하기 때문에, Ti함유 나노컴포지트 자분만을 이용한 컴파운드도 각종모터 등의 폭넓은 용도로 제공하는 것이 가능하다.

이와 같이, Ti함유 나노컴포지트 자분은 종래의 금령자석분말과 동등 이상의 자기특성을 구비하고 있어서, 종래의 금령자석분말(예를 들면 MQ분) 대신에 Ti함유나노컴포지트 자분을 포함하는 컴파운드는 종래의 컴파운드와 동등 이상의 자기특성을 발휘할 수 있다. 물론, Ti함유 나노컴파운드 자분만을 자분으로 포함하는 컴파운드로서 양호하고, 종래의 금령자석분말 및/또는 종래의 나노컴포지트 자분과 혼합하여 이용하는 것도 좋다. 또한 본 발명에 있어서 컴파운드는, 저코스트화 등의 여러가지 목적에 따라서 페라이트 자석분말이나 Sm-Fe-N계 자석분말 등을 혼합하여도 좋다.

이하에서 실시예를 도시하면서 설명하는 바와 같이, 본 발명에 의한 컴파운드는, Ti함유 나노컴포지트 자분을 자분전체의 2질량% 이상 포함하는 것에 의하여, 사출 성형이나 압출 성형에 있어서 우수한 성형성 및 유동성을 보이고, 우수한 자기특성을 구비하는 본드자석이 비교적 용이하게 얻어지는 등의 효과가 얻어진다. 컴파운드 중의 자분의 5질량% 이상을 Ti함유 나노컴포지트 자분으로 하는 것이 더욱 바람직하다.

본 발명에 의한 컴파운드가 포함하는 Ti함유 나노컴포지트 자분은, 후술하는 바와 같이, Ti의 움직임에 의하여, 종래의 금령자석분말 보다 늦은 냉각속도 ($10^2\sim 10^6\text{^\circ C/초}$)로 합금용탕을 냉각하는 것에 의해서도 제조할 수 있다. 예를 들면 롤러 표면 원주속도를 15m/초 이하로 하여도 자기특성이 우수한 합금을 얻을 수 있다. 따라서 스트립캐스트법을 이용하여 종래 보다 두꺼운 금령합금(박대형상), 예를 들면 $60\mu\text{m}$ 이상의 금령합금을 제조하여도 상기의 금속조직을 얻을 수 있다. 스트립캐스트법은, 양산성이 우수하기 때문에, 안정된 자기특성을 가지는 Ti함유 나노컴포지트자분이 비교적 저가에 제조될 수 있다.

스트립캐스트법을 이용하여, 예를 들면 $60\mu\text{m}$ 이상 $300\mu\text{m}$ 이하의 두께의 금령합금을 형성하고, 자분의 평균입경이 $70\mu\text{m}$ 로 되도록, 예를 들면 핀디스크밀을 이용하여 분쇄하는 것에 의하여, 아스펙트비가 0.3 이상 1.0 이하의 입자로 구성되는 분말을 용이하게 얻을 수 있다. 또한 Ti함유 나노컴포지트의 금령합금은, 종래의 금령합금 보다 미세한 결정입으로 구성되기 때문에, 랜덤한 방위를 따라서 판단되기 쉽고, 등축적인(아스펙트비가 1에 가까운) 분말입자가 생성되기 쉽다. 따라서 분쇄조건 등을 조정하는 것에 의하여, 아스펙트비가 0.4 이상의 입자로 구성되는 분말도 쉽게 얻을 수 있다.

또한 스트립캐스트법 보다 더욱 냉각속도가 늦은($10^2\sim 10^4\text{^\circ C/초}$) 애트마이즈법(예를 들면 가스애트마이즈법)을 이용하여, Ti함유 나노컴포지트 자분을 제조할 수 있다. 애트마이즈법을 이용하면, 평균입경이 $1\mu\text{m}$ 에서 $100\mu\text{m}$ 이고 아스펙트비가 1에 가까운(구상의) Ti함유 나노컴포지트 자분을 합금용탕에서 직접 제조하는 것이 가능하기 때문에, 미분쇄공정이 필요 없고, 스트립캐스트법 보다 더욱 양산성이 우수하다.

아스펙트비가 0.3 이상, 보다 바람직하게는 0.4 이상의 입자로 되는 Ti함유 나노컴포지트 자분을 포함하는 컴파운드는, 아스펙트비가 0.3 미만의 종래의 금령자석분말을 이용하는 컴파운드에 비하여 성형성이나 유동성이 우수하다. 아스펙트비가 0.3 이상 1.0 이하의 Ti함유 나노컴포지트 자분을 컴파운드 중의 자분전체에 대하여 2질량% 이상 혼합하는 것에 의하여, 유동성을 개선하는 것이 가능하다. 특히 우수한 유동성을 얻기 때문에, 컴파운드 중의 자분이 아스펙트비가 0.3 이상의 Ti함유 나노컴포지트 자분을 5질량% 이상 포함하는 것이 바람직하다.

Ti함유 나노컴포지트 자분은 희토류원소(R)의 함유율이 비교적 낮고, $R_2Fe_{14}B$ 상을 둘러싸도록 작은 봉화물상이 분산되어 있으며, 더욱이 Ti는 봉소와의 친화성이 높아서 봉화물상은 다른 상 보다 많은 Ti를 함유하고 있다. 그 결과 Ti함유 나노컴포지트 자분은, 종래의 금랭자석분말에 비하여 내산화성이 우수하다.

이와 같이 Ti함유나노컴포지트 자분은 내산화성이 우수하여서, 후에 표 1을 참조하면서 설명하는 바와 같이, 컴파운드의 성형이 수행되는 온도(예를 들면 300°C)에 있어서도 산화되기 어렵다. 또한 Ti함유 나노컴포지트 자분을 포함하는 컴파운드는, 컴파운드의 조제공정에 있어서 자분의 산화의 영향을 받기 어렵고, Ti함유나노컴포지트 자분의 우수한 자기특성을 유지하고 있다. 이에 더하여 이하에서 실시예에 표시한 바와 같이, 컴파운드의 내산화성도 우수하다. Ti함유 나노컴포지트 자분과 종래의 금랭자석분말 및/또는 종래의 나노컴포지트 자분을 혼합하여 사용하는 경우에는, 300°C의 가열온도에서 대기중에 1시간 방치한 후의 산소함유율이 0.24질량% 미만으로 되도록 혼합비율을 조정한 자분을 이용하여 컴파운드를 제조하는 것이 바람직하다. 350°C의 가열온도에서 대기중에 1시간 방치한 후의 산소함유율이 0.20질량% 이하가 되도록 조정하는 것이 더욱 바람직하다.

또한 Ti함유 나노컴포지트 자분은, 우수한 내산화성을 가지기 때문에 종래는 사용하는 것이 곤란하였던, 융점 또는 연화점이 높은 수지(예를 들면 폴리이미드나 액정 폴리머 등, 또는 여러가지 수지의 고분자량 그레이드 제품)이나 종래보다 융점이 높은 금속을 결합제로 사용할 수 있다. 예를 들면 연화점이 180°C 이상, 더욱이 폴리페닐렌설파이드 수지와 같이 연화점이 250°C 이상의 열가소성 수지를 사용하여도, 자기특성 및 성형성이 우수한 사출성형용의 컴파운드를 얻을 수 있다. 그리고 본 발명에 있어서의 연화점은, 결정성수지 및 비정성수지의 어느 것도 수지에 대해서, 비커트 연화점 시험(예를 들면 JIS K6870에 기재)에 의하여 요구되는 온도를 표시한다. 또한 열경화성수지를 이용하는 경우에도, 종래보다 높은 경화온도에서 경화되는 수지를 사용할 수 있다. 또한 자분 자체가 내식성이 우수하기 때문에 열경화처리를 대기중에서 수행하여도 자석특성의 열화는 극히 작다. 따라서 열경화처리를 불활성분위기에서 수행할 필요가 없어서, 공정비용을 삭감할 수 있다. 더욱이 이와 같은 내열성수지를 채용할 수 있는 것에 의하여, 예를 들면 HDD 등에서 문제로 되는 수지도장피막 등에서의 아웃가스의 발생을 억제하기 위한 가열탈가스공정을 보다 고온에서 수행하기 때문에, HDD 등에 의한 적절한 본드 자석을 얻을 수 있다.

이와 같이 종래보다 연화점이 높은 수지나 경화온도가 높은 수지를 사용하는 것에 의하여, 본드 자석의 특성(내열성이나 기계특성 등)을 개선할 수 있다. 내열산화성의 관점에서, Ti함유 나노컴포지트 자분과 종래의 금랭자석분말 및/또는 종래의 나노컴포지트 자분을 혼합하여 이용하는 경우에는, 대기중에 400°C에서 10분간 방치한 경우의 산화에 의한 질량증가는 0.26질량% 미만의 컴파운드를 제조하는 것이 바람직하다.

종래의 금랭자석분말은 비교적 다량의 희토류원소(R)을 포함하기 때문에, 산화되기 쉽고, 그 결과 입경이 작은 만큼 분말입자의 표면의 산화에 의한 자기특성의 저하가 현저함에 대하여, Ti함유 나노컴포지트 자분은 산화에 의한 자기특성의 저하의 비율이 낮고, 비교적 작은 입자(예를 들면 입경이 53 μm 이하)에서도 산화에 의한 자기특성의 저하는 거의 없다. 따라서 예를 들면, 컴파운드에 포함되는 자 가운데, 입경이 53 μm 이하의 분말입자 성분으로서 Ti함유 나노컴포지트 자분을 이용하는 것이 바람직하다.

또한 자분의 충진성을 고려하면, 53 μm 이하의 분말입자를 10질량% 이상 포함하는 것이 바람직하고, 20질량% 이상 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 더욱이 밀도가 높은 성형체를 얻기 위한 컴파운드에는, 입경이 38 μm 이하의 분말입자를 8질량% 이상 포함하는 자분을 이용하는 것이 바람직하다. 입경이 53 μm 이하의 분말입자를 20질량% 이상 포함하여도, 이것이 Ti함유 나노컴포지트 자분이면, 본드 자석용 자분의 자기특성이 저하되는 것 없고, 더욱이 입경이 53 μm 이하의 종래의 금랭자석분말을 동량 포함하는 보이드 자석용 자분에 비하면 자기특성이 향상된다.

일반적으로 본드 자석용 자분은, 최대입경이 500 μm 이하(전형적으로는 300 μm 이하)의 입자로 구성되어 있고, 자분의 충진성을 향상시키기 위해서는 입경이 53 μm 이하, 특히 38 μm 이하의 입자를 어느 정도 포함하는 것이 바람직하다. 그러나 종래의 금랭자석분말은 상술한 바와 같이 입경이 작은 입자의 자기특성이 열화되어, 자기특성을 향상시키기 위해서는 충진성을 희생시킬 수 밖에 없고, 역으로 충진성을 향상하기 위해서는 자기특성을 희생할 필요가 있다.

이것에 대하여, Ti함유 나노컴포지트 자분은, 입경이 작은 입자라도 우수한 자기특성을 구비하고 있어서, 작은 입자(예를 들면 입경이 53 μm 이하)를 비교적 많이 포함하는 자분을 조제하여도 자기특성이 저하되지 않는다. 예를 들면 일본국 특허 공개 소화63-155601 호에 개시되어 있는 바와 같은 입도분포의 자분을 조제하여도 자기특성을 희생할 필요가 없다. 그리고 입도분포의 조정은, 상술한 바와 같은 방법으로 제조되는 Ti함유 나노컴포지트 자분을 필요에 따라서 분급하는 것에 의하여 수행된다.

Ti함유 나노컴포지트 자분을 포함하는 자분을 이용하여 컴파운드를 제조하면, 종래의 금속자석분말과 혼합하여 이용한 경우에 있어서도, 성형성이 개선될 뿐만 아니라, 얻어지는 보이드자석의 자기특성을 개선하는 효과가 얻어진다. 이것은 Ti함유 나노컴포지트 자분과 종래의 금속자석분말과의 자기특성의 상이함 뿐만 아니라 Ti함유 나노컴포지트 자분을 이용하는 것에 의하여, 컴파운드의 제조공정이나 성형공정의 온도를 저하시키는 것이 가능하게 되는 결과, 컴파운드 중의 종래의 금속자석분말의 산화에 의한 자기특성의 저하를 억제하는 것도 가능하기 때문이다. 즉, 본 발명의 컴파운드는, Ti함유 나노컴포지트 자분 자체가 내산화성이 우수할 뿐만 아니라, 본드 자석의 제조에 있어서도 Ti함유 나노컴포지트 자분과 혼합하여 이용하는 내산화성이 열화되는 종래의 금속자석분말의 산화를 억제하는 것도 가능하다.

또한 Ti함유 나노컴포지트 자분을 포함하는 컴파운드는 성형성이나 유동성이 우수하기 때문에, 예를 들면 혼련공정에 있어서의 장치(예를 들면 니더)에 대한 부하를 저감할 수 있다. 따라서 컴파운드의 생산성이 향상되고 제조코스트를 저감할 수 있다. 더욱이 수지와 자분의 혼련(혼합)을 충분하게 수행할 수 있어서, 자분의 입자표면이 수지에 의하여 충분하게 괴복되어, 내식성이 우수한 컴파운드를 얻을 수 있다. 또한 혼련중에 컴파운드에 도입되는 불순물의 량을 저감 가능한 등의 잇점도 기대된다. 더욱이 보다 저온에서 혼련이나 성형이 가능하기 때문에, 혼련 또는 성형시의 수지의 열화를 억제할 수 있다. 수지와 자분의 흐름성이나 혼련성, 결합강도를 더욱 개선하기 위해서, 커플링제를 첨가하는 것이 바람직하다. 커플링제는 자분의 표면에 이미 부여되어도 좋고, 수지와 혼합하는 경우에 부여되어도 좋다. 커플링제를 첨가하는 것에 의하여, 혼련 토오크 등을 보다 저하시킬 수 있고, 본 발명의 효과가 더욱 발휘될 수 있다.

상술한 Ti함유 나노컴포지트 자분이 가지는 우수한 자기특성, 내산화성, 및 성형성이나 유동성을 개선하는 효과의 전체를 충분하게 이용하기 위해서는, 자분전체의 70질량% 이상을 Ti함유 나노컴포지트 자분으로 하는 것이 바람직하고, Ti함유 나노컴포지트 자분만을 이용하는 것이 가장 바람직하다.

본 발명에 의한 컴파운드는 성형성이 우수하기 때문에, 성형체의 공극율을 감소시키고, 자분충진율이 종래보다도 높은 본드자석을 얻을 수 있다. 또한 수지로서 열경화성 수지를 이용하고, 예를 들면 압축성형법으로 성형하면, 자분의 충진율이 80체적% 이상의 본드자석을 용이하게 얻을 수 있다. 수지로서 열가소성수지를 이용하여, 예를 들면 사출 성형법으로 성형하는 경우에는, 자분의 충진율이 60체적% 이상의 본드자석을 용이하게 얻을 수 있다. 이와 같이 충진율이 종래보다 본드자석의 성형이 가능하게 되는 결과, 종래보다 더욱 자기특성이 우수한 본드자석을 제공할 수 있게 된다.

다음에는 본 발명에 의한 회토류계 본드자석용 컴파운드를 더욱 상세하게 설명한다.

[Ti함유 나노컴포지트 자분]

본 발명에 의한 회토류계 본드자석용 컴파운드의 자분의 적어도 일부로서 함유되어 있는 Ti함유 나노컴포지트 자분은, Ti를 함유하는 Fe-R-B계 합금의 용탕을 냉각하고, 이것에 의하여 응고된 금속합금에서 형성된다. 이러한 금속공고합금은, 결정상을 포함하는 것이지만, 필요에 따라서는 가열되고, 더욱이 결정화가 진행된다.

본 발명자는, 특정범위의 조성을 가지는 철기재의 회토류합금에 Ti를 첨가하는 것에 의하여, 합금용탕의 냉각과정에서 생기기 쉽고, 우수한 자기특성(특히 높은 보자력이나 감자곡선의 우수한 각형성)의 발현을 저해하는 원인으로 되는 α-Fe상의 석출·성장을 억제하고, 경자기특성을 보이는 $R_2Fe_{14}B$ 형 화합물상의 결정성을 우선적이면서도 균일하게 진행시키는 것이 가능하게 됨을 알았다.

Ti를 첨가하지 않은 경우, $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 석출·성장에 앞서 α-Fe상이 석출되고 성장하기 쉽다. 이 때문에 금속합금에 대한 결정화 열처리가 완료한 단계에서는, 연자성상의 α-Fe상이 조대화되고, 우수한 자기특성(특히 H_{cj} 또는 각형성)이 얻어지지 않는다.

이것에 대하여, Ti를 첨가한 경우는, α-Fe상의 석출·성장의 키네틱스(kinetics)가 늦어지고, 석출·성장에 시간을 요하기 때문에, α-Fe상의 석출·성장이 완료하기 전에 $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 석출·성장이 개시된다고 생각된다. 이 때문에, α-Fe상이 조대화되기 전에 $Nd_2Fe_{14}B$ 상이 균일하게 분산된 상태로 크게 성장한다. 또한 Ti는, $Nd_2Fe_{14}B$ 상 중에서는 거의 포함되지 않고, 철기재의 봉화물 중, 또는 $Nd_2Fe_{14}B$ 상과 철기재 봉화물상과의 계면에 많이 존재하고, 철기재 봉화물을 안정화한다고 생각된다.

즉, 본 발명의 컴파운드를 이용하는 Ti함유 나노컴포지트 자분은, Ti의 움직임에 의하여 철기재 봉화물이나 α -Fe상 등의 연자성상이 미세화됨과 동시에, $Nd_2Fe_{14}B$ 상이 균일하게 분산하고, 또한 $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 체적비율이 높은 나노컴포지트 조직을 얻을 수 있다. 그 결과 Ti를 첨가하지 않은 경우에 비하여, 보자력 및 자화(잔류자속밀도)가 증가하고, 감자곡선의 각형성이 향상되기 때문에 얻어지는 본드자석의 우수한 자기특성에 기여하게 된다.

다음에는, 본 발명의 컴파운드에 이용되는 Ti함유 나노컴포지트 자분을 보다 상세하게 설명한다.

본 발명에 의한 컴파운드가 적어도 포함하는 Ti함유 나노컴포지트 자분은, 적절하게는 그 조성식이 $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$ 로 표현된다. 여기서 T는 Co 및 Ni로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소, Q는 B(붕소) 및 C(탄소)로 구성되는 군에서 선택되는 원소이고 B를 반드시 포함하는 적어도 1종의 원소, R은 La 및 Ce를 실질적으로 포함하지 않는 1종 이상의 희토류원소, M는 Ti, Zr 및 Hf로 구성되는 군에서 선택되는 금속원소이고 Ti를 반드시 포함하고 있다.

그리고 조성비율을 규정하는 x,y,z 및 m은, 각각 $10 < x \leq 20$ 원자%, $6 \leq y < 10$ 원자%, $0.1 \leq z \leq 12$ 원자%, 및 $0 \leq m \leq 0.5$ 의 관계를 만족하는 것이 바람직하다.

Ti함유 나노컴포지트 자분은, 희토류원소의 조성비율이 전체의 10원자% 미만임에도 불구하고, Ti의 첨가에 의하여 자화(잔류자속밀도)가 Ti를 첨가하지 않은 경우와 동등한 레벨을 유지하거나, 또는 증가하고 감자곡선의 각형성이 향상되는 예상외의 효과가 발휘된다.

Ti함유 나노컴포지트 자분에서는, 연자성상의 사이즈가 미세하게 있기 때문에, 각 구성상이 교환상호작용에 의하여 결합하고, 경자성의 $R_2Fe_{14}B$ 형 화합물상 이외에 철기재의 봉화물이나 α -Fe와 같은 연자성상이 존재하여도, 합금전체로서는 우수한 감자곡선의 각형성을 보일 수 있다.

Ti함유 나노컴포지트 자분은, 적절하게는 $R_2Fe_{14}B$ 형 화합물상의 포화자화와 동등, 또는 그보다 높은 포화자화를 구비하는 철기재 봉화물이나 α -Fe을 함유하고 있다. 이러한 철기재 봉화물은, 예를 들면 Fe_3B (포화자화 1.5T) 또는 $Fe_{23}B_6$ (포화자화 1.6T)이다. 여기서 $R_2Fe_{14}B$ 의 포화자화는 R이 Nd의 경우 약 1.6T이고, α -Fe의 포화자화는 2.1T이다.

통상, B의 조성비율(x)가 10원자%를 초과하고, 더욱이 희토류원소(R)의 조성비율(y)가 5원자% 이상 8원자% 이하의 범위에 있는 경우, $R_2Fe_{23}B$ 가 생성되지만, 이와 같은 조성범위에 있는 원료합금을 이용하는 경우에도, 본 발명과 같이 Ti를 첨가하는 것에 의하여, $R_2Fe_{23}B_3$ 상 대신에, $R_2Fe_{14}B$ 상, 및 $Fe_{23}B_6$ 또는 Fe_3B 등의 연자성 철기재 봉화물상을 생성하는 것이 가능하다.

즉, Ti를 첨가하는 것에 의하여, $R_2Fe_{14}B$ 상의 비율을 증가시킬 수 있음과 같이, 생성된 철기재 봉화물상이 자화 향상에 기여한다.

본 발명자의 실험에 의하면, Ti를 첨가한 경우에만, V, Cr, Mn, Nb, Mo 등의 다른 종류의 금속을 첨가한 경우와 달리, 자화의 저하가 생기지 않고, 자화가 향상되는 것을 처음으로 인지하였다. 또한 Ti를 첨가한 경우에는, 전술한 이외의 첨가원소에 비하여, 감자곡선의 각형성이 특히 양호한 것으로 된다.

또한 이와 같은 Ti의 첨가효과는, B가 10원자%를 초과한 경우에 현저하게 발휘된다. 이하, 도 1을 참조하면서, 이러한 점을 설명한다.

도 1은, Ti가 첨가되어 있지 않은 Nd-Fe-B 자석합금의 최대자기 에너지적(BH)_{max}과 B 양과의 관계를 보인 그래프이다. 그래프 중에서, 흰색의 바이는 10원자% 이상 14원자% 이하의 Nd를 함유하는 시료의 데이터를 보이고, 검은 바이는 8원자% 이상 10원자% 미만의 Nd를 함유하는 시료의 데이터를 보이고 있다. 이것에 대하여, 도 2는, Ti가 첨가된 Nd-Fe-B 자석합금의 최대에너지적(BH)_{max}과 B의 양과의 관계를 보인 그래프이다. 그래프 중에서 흰색의 바이는 10원자% 이상 14원자% 이하의 Nd를 함유한 시료의 데이터를 보이고, 검은바이는 8원자% 이상 10원자% 미만의 Nd를 함유하는 시료의 데이터를 보이고 있다.

도 1에서 알 수 있는 바와 같이, Ti가 첨가되어 있지 않은 시료에서는, Nd의 함유량에도 불구하고, B가 10원자%를 초과하여 많게 됨에 따라서, 최대 자기에너지적(BH_{max})가 저하되고 있다. 더욱이 이러한 저하의 정도는 Nd의 함유량이 8~10원자%의 경우에 보다 크게 된다. 이와 같은 경향은 종래부터 알려져 있고, $Nd_2Fe_{14}B$ 상을 주상으로 하는 자석합금에 있어서는, B의 양을 10원자% 이하로 설정하는 것이 바람직하다고 생각되어 왔다. 예를 들면 미합중국 특허4,836,868호는, B는 5~9.5원자%의 실시예를 개시하고, 더욱이 B의 바람직한 범위로서 4원자% 이상 12원자% 미만, 보다 바람직한 범위로서 4원자% 이상 10원자% 이하의 범위를 보이고 있다.

이것에 대하여, Ti가 첨가되어 있는 시료에서는, 도 2에서 알 수 있는 바와 같이, B가 10원자%를 초과하는 어떤 범위에서 최대 자기에너지적(BH_{max})가 향상되고 있다. 이러한 향상은 Nd의 함유량이 8~10원자%의 경우에 특히 현저하다.

이와 같이 본 발명에 의하면, B가 10원자%를 초과하면 자기특성이 열화되는 종래의 기술상식에서는 예기치 못한 효과를 Ti첨가에 의하여 얻어지는 것이 가능하게 된다. 그 결과 상술한 본 발명의 컴파운드의 우수한 특징에 기여하는 자분이 얻어진다.

다음에 본 발명의 회토류계 본드자석용 컴파운드가 적어도 포함하는 Ti함유나노컴포지트 자분의 제조방법을 설명한다.

[Ti함유 나노컴포지트 자분용 급랭합금]

상기 조성식 ($Fe_{1-m}T_m$)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z(x,y,z 및 m이 각각 10 < x ≤ 원자%, 6 ≤ y < 10원자%, 0.1 ≤ z ≤ 12원자%, 및 0 ≤ m ≤ 0.5)로 표현되는 철기재의 합금의 용탕을 불활성분위기 중에서 냉각하고, 이것에 의하여 $R_2Fe_{14}B$ 형 화합물상을 예를 들면 전체의 60체적% 이상 포함하는 급랭합금을 제조한다. 급랭합금중의 $R_2Fe_{14}B$ 형 화합물상의 평균결정입경은 예를 들면 80nm 이하로 하는 것이 가능하다. 이러한 급랭합금에 대하여 필요에 따라서 열처리를 수행하면, 급랭합금중에 잔존하고 있는 비정질을 결정화시키는 것이 가능하다.

멜트스피닝법이나 스트립캐스트법 등의 냉각롤러를 이용하는 실시예에서는 상기 합금용탕을 압력 1.3kPa 이상의 분위기 중에서 냉각한다. 이것에 의하여 합금용탕은, 냉각롤러와의 접촉에 의하여 급랭될 뿐만 아니라, 냉각롤러에서 분리된 후에도, 분위기가스에 의하여 2차 냉각 효과를 받아서 적절하게 냉각된다.

본 발명자의 실험에 의하면, 급랭시의 분위기 가스의 압력은 1.3kPa 이상에서에 더욱이 상압(101.3kPa) 이하로 제어하는 것이 바람직하고, 10kPa 이상 90kPa 이하의 범위로 하는 것이 더욱 바람직하다. 보다 바람직한 범위는 20kPa 이상 60kPa 이하이다.

상기 분위기가스 압력으로, 롤러표면원주속의 바람직한 범위는 4m/초 이상 50m/초 이하이다. 롤러표면 원주속도가 4m/초 보다 늦게 되면, 급랭합금중에 포함되어 있는 $R_2Fe_{14}B$ 형 화합물상의 결정입이 조대화된다. 그 결과 열처리에 의하여 $R_2Fe_{14}B$ 형 화합물상은 더욱 크게 되고, 자기특성이 열화될 가능성이 있다.

실험에 의하면, 롤러표면 원주속도의 더욱 바람직한 범위는 5m/초 이상 30m/초 이하이고, 더욱 바람직한 범위는 5m/초 이상 20m/초 이하이다.

그리고 본 발명에 의한 컴파운드가 포함하는 Ti함유 나노컴포지트 자분의 조성은, 급랭합금중에 조대한 α-Fe를 거의 석출시키지 않고, 미세한 $R_2Fe_{14}B$ 형 화합물상을 구비하는 조직, 혹은 미세한 $R_2Fe_{14}B$ 형 화합물상을 구비하는 조직과 아모퍼스상이 혼재하는 조직이 제조된다. 이것에 의하여, 열처리 후에 철기재 봉화물상 등의 연자성상이 경자성상 사이(입계)에 미세하게 분산된 상태 또는 얇고 넓은 상태로 존재하는 고성능의 나노컴포지트 자석을 얻을 수 있다. 그리고 본 명세서에 있어서 "아모퍼스상"이라는 것은 원자배열이 완전히 무질서화한 부분에 의해서만 구성되는 상 뿐만 아니라, 결정화의 전구체나 미세결정(사이즈:수 nm이하), 또는 원자크러스터를 부분적으로 포함하고 있는 상도 포함하는 것으로 한다. 구체적으로는 X선 회절이나 투과전자현미경 관찰에 의하여 결정구조를 명확하게 정의할 수 없는 상을 넓게 "아모퍼스상"이라고 칭하는 것으로 한다.

종래, 본 발명의 컴파운드가 포함하는 Ti함유 나노컴포지트 자분의 조성과 유사한 조성(단 Ti를 포함하지 않음)을 가지는 합금용탕을 냉각하여 $R_2Fe_{14}B$ 형 화합물상을 60체적% 이상 포함하도록 금속융금을 제조하려고 하면, α -Fe가 많이 석출된 합금조직이 얻어지기 때문에, 그 후의 결정화 열처리에서 α -Fe가 조대화되고 마는 문제점이 있었다. α -Fe 등의 연자성상이 조대화하면, 자기특성이 크게 열화되고, 도저히 실용적으로 이용할 수 있는 본드자석은 얻어지지 않았다.

특히 본 발명의 컴파운드가 포함하는 Ti함유 나노컴포지트 자분의 조성과 같이 B의 함유량이 비교적 많은 경우, 합금용탕이 가지는 높은 아모퍼스 생성능력 때문에, 합금용탕의 냉각속도를 늦추어도, 결정상은 생성되기 어려웠다. 이 때문에 합금용탕의 냉각속도를 충분하게 저하시켜서 $R_2Fe_{14}B$ 형 화합물상의 체적비율이 60%를 초과하도록 금속융고합금을 제조하려고 하면, 종래기술에서는 $F_2Fe_{14}B$ 형 화합물상 이외에 α -Fe 또는 그 전구체가 많이 석출되고 말고, 그 후의 결정화 열처리에 의하여 α -Fe상의 조대화가 진행되고, 자기특성이 크게 열화되고 만다.

이상의 점에서, 종래, 나노컴포지트 자석분용 원료합금의 보자력을 증대시키기 위해서는, 합금용탕의 냉각속도를 높이고, 금속융고합금의 대부분이 아모퍼스상에 의하여 점유되는 상태로 한 후, 그 아모퍼스상에서 결정화 열처리에 의하여 균일하게 미세화되는 조직을 형성하는 것이 바람직하다는 상식이 존재하고 있었다. 이것은, 미세한 결정상이 분산된 합금조직을 가지는 나노컴포지트를 얻기 위해서는, 제어하기 쉬운 열처리 공정에서 아모퍼스상에서 결정화를 수행할 수 밖에 없다고 생각되어 왔기 때문이다.

이 때문에, 아모퍼스 생성능력이 우수한 La를 원료합금에 첨가하고, 상기 원료합금의 용탕을 금속융화하는 것에 의해서, 아모퍼스상을 주상으로 하는 금속융고합금을 제조한 후, 결정화 열처리에서 $Nd_2Fe_{14}B$ 상 및 α -Fe상의 양측을 석출·성장시키고, 어느 하나의 상도 수십 nm정도의 미세한 것으로 하는 기술이 보고되어 있다. (W.C. Chan, et al. "THE EFFECTS OF REFRACTORY METALS ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF α -Fe/ $R_2Fe_{14}B$ -TYPE NANOCOMPOSITES" IEEE, Trans. Magn. No. 5, INTERMAG. 99, 경주, 한국 pp. 3265-3267, 1999). 그리고 이러한 논문은, Ti 등의 고용접 금속원소의 미량첨가(2원자%)가 자기특성을 향상시킴과 같이, 희토류원소인 Nd의 조성비율을 9.5원자% 보다도 11.0원자%로 증가시키는 것이 $Nd_2Fe_{14}B$ 상 및 α -Fe상의 양측을 미세화하는데 바람직하다고 서술하고 있다. 상기 고용접금속의 첨가는, 봉화물($R_2Fe_{23}B_3$ 나 Fe_3B)의 생성을 억제하고, $Nd_2Fe_{14}B$ 상 및 α -Fe상의 2상만을 되는 자석분말용 원료합금을 제조하기 위해서 수행되고 있다.

이것에 대하여, 본 발명의 컴파운드가 포함하는 Ti함유 나노컴포지트 자분에는, 첨가 Ti의 움직임에 의하여, 금속융고공정에서 α -Fe 상의 석출을 억제할 수 있다. 더욱이 결정화 열처리공정에 있어서, 철기재 봉화물 등의 연자성상을 생성시키고, 더욱이 이러한 조대화를 억제하는 것에 의하여 우수한 자기특성을 가지는 자분을 얻을 수 있다.

즉, 희토류원소량이 비교적 적은(예를 들면 9원자% 이하) 원료합금을 이용하면서, 자화(잔류자속밀도) 및 보자력이 높고, 감자곡선의 각형성도 우수한 자석분말을 제조할 수 있다.

전술한 바와 같이, Ti함유 나노컴포지트 자분용 원료합금의 보자력의 증가는, $Nd_2Fe_{14}B$ 상을 냉각공정에서 우선적으로 석출·성장시키고, 이것에 의하여 $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 체적비율을 증가시키면서, 더욱이 연자성상의 조대화를 억제하는 것에 의하여 실현할 수 있다. 또한 자화의 증가는, Ti의 움직임에 의하여, 금속융고합금 중에 존재하는 B리치 비자성 아모퍼스상에서 강자성 철기재 봉화물 등의 봉화물상을 생성하는 것으로, 결정화 열처리후의 강자성상의 체적비율을 증가시키기 위해서 얻어지는 것이라고 생각된다.

상술한 바와 같이 얻어진 원료합금에 대해서는, 필요에 따라서 결정화 열처리를 수행하고, $R_2Fe_{14}B$ 형 화합물상, 봉화물상 및 α -Fe상을 포함하는 3종류 이상의 결정상을 함유하는 조직을 형성하는 것이 바람직하다. 이 조직중, $R_2Fe_{14}B$ 형 화합물상의 평균결정입경은 10nm 이상 200nm 이하, 봉화물상 및 α -Fe상의 평균결정입경은 1nm 이상 100nm 이하가 되도록 열처리온도 및 시간을 조절한다. $R_2Fe_{14}B$ 형 화합물상의 평균결정 입경은 통상 30nm 이상으로 되지만, 조건이 평균결정입경은 통상 30nm 이상으로 하지만, 조건에 따라서는 50nm 이상으로 된다. 봉화물상이나 α -Fe상 등의 연자성상의 평균결정입경은 30nm 이하가 되는 것이 많고, 전형적으로는 수nm의 크기로 할 수 밖에 없다.

Ti함유 나노컴포지트 자분용 원료합금에 있어서 최종적인 $R_2Fe_{14}B$ 형 화합물상(경자성상)의 평균결정입경은 α -Fe상이나 철기재 봉화물상 등의 연자성상의 평균결정입경 보다 크다. 도 3은, 이러한 원료합금의 금속조직을 모식적으로 보이고 있

다. 도 3에서 알 수 있는 바와 같이, 상대적으로 큰 $R_2Fe_{14}B$ 형 화합물상의 사이(입계)에 미세한 연자성상이 분산되어 존재하고 있다. 이와 같이 $R_2Fe_{14}B$ 형 화합물상의 평균결정입경이 비교적 크게 되어도, 연자성상의 결정성장은 억제되어 있고, 평균결정입경이 충분히 작기 때문에, 각 구성상이 교환상호작용에 의하여 자기적으로 결합하고, 그 결과, 연자성상의 자화방향이 경자성상에 의하여 구속되어서, 합금전체로서는 우수한 감자곡선의 각형성을 보이는 것이 가능하게된다.

상술한 제조방법에 있어서 봉화물이 생성되기 쉬운 이유는, $R_2Fe_{14}B$ 형 화합물상이 태반을 점유하는 응고합금을 제조하면, 급랭합금 중에 존재하는 아모퍼스상이 어떻게 하여도 B를 과잉으로 포함하는 것으로 되기 때문에, 이러한 B가 결정화 열처리에서 다른 원소와 결합하여 석출·성장하기 쉽게 되기 때문이라고 생각된다. 그러나 이러한 B와 다른 원소의 결합에 의하여, 자화가 낮은 화합물이 생성되면, 합금 전체로서 자화가 저하되고 만다.

본 발명자의 실험에 의하면, Ti를 첨가한 경우에만, V, Cr, Mn, Nb, Mo 등의 다른 종류의 금속을 첨가한 경우와 달리, 자화의 저하가 생기지 않고, 오히려 자화가 향상되는 것을 알 수 있다. 또한 M(특히 Ti)을 첨가한 경우에는, 전술한 다른 첨가원소에 비하여, 감자곡선의 각형성이 특히 양호한 것으로 된다. 이러한 점에서, 자화가 낮은 봉화물의 생성을 억제할 뿐만 아니라, Ti가 특히 중요한 움직임을 보이고 있다고 생각된다. 특히, Ti함유 나노컴포지트 자분의 제조에 사용되는 원료합금의 조성범위 가운데, B 및 Ti가 비교적 작은 경우는, 열처리에 의하여 강자성을 가지는 철 기재 봉화물상을 석출하기 쉽다. 이 경우 비자성 아모퍼스상 중에 포함되는 B가 철기재 봉화물 중에 들어가는 결과, 결정화 열처리 후에 잔존하는 비자성아모퍼스 상의 체적비율이 감소하고, 강자성의 결정상이 증가하기 때문에, 잔류자속밀도(Br)가 향상된다고 생각된다.

이하 도 4를 참조하면서, 이러한 점을 보다 상세하게 설명한다.

도 4는 Ti를 첨가한 경우 및 Ti 대신 Nb 등을 첨가한 경우에 있어서의 급랭응고합금의 결정화 과정에 있어서 미세조직의 변화를 모식적으로 보인 도면이다. Ti를 첨가한 경우는, α -Fe가 석출되는 온도보다 높은 온도영역에 있어서도 각 구성상의 입자성장이 억제되어 있고, 우수한 경자기특성이 유지된다. 이에 대하여, Nb, V, Cr 등의 금속원소를 첨가한 경우는, α -Fe가 석출되도록 비교적 높은 온도영역에서 각 구성상의 입자성장이 현저하게 진행되고, 각 구성상 사이에 움직이는 교환상호작용이 약하게 되는 결과, 감자곡선의 각형성이 크게 저하된다.

우선, Nb, Mo, W을 첨가한 경우를 설명한다. 이 경우, α -Fe가 석출되지 않는 비교적 낮은 온도영역에서 열처리를 수행하면, 감자곡선의 각형성이 우수한 양호한 경자기특성을 얻을 수 있다. 그러나 이와 같은 온도에서 열처리를 수행한 합금에는, $R_2Fe_{14}B$ 형 미세결정상이 비자성 아모퍼스상 중에 분산되어 존재하고 있다고 추정되고, 나노컴포지트의 구성은 형성되지 않기 때문에, 높은 자화를 기대할 수 없다. 또한 더욱 높은 온도에서 열처리를 수행하면, 아모퍼스상 중에서 α -Fe상이 석출된다. 이러한 α -Fe상은, Ti를 첨가한 경우와는 달리, 석출후, 급격하게 성장하고, 조대화된다. 이 때문에, 각 구성상 사이의 교환결합이 약하게 되고, 감자곡선의 각형성이 크게 열화되는 것으로 된다.

한편, Ti를 첨가한 경우는, 열처리에 의하여 $R_2Fe_{14}B$ 형 결정상, 철기재 봉화물상, α -Fe상, 및 아모퍼스상을 포함하는 나노컴포지트 구조가 얻어지고, 각 구성상이 균일하게 미세화된다. 또한 Ti를 첨가한 경우는, α -Fe상의 성장이 억제된다.

V나 Cr를 첨가한 경우는, 이들 첨가금속이 Fe에 고용(固溶)되고, Fe와 반강자성적으로 결합하기 때문에, 자화가 크게 저하되고 만다. 또한 V나 Cr을 첨가한 경우, 열처리에 수반하는 입자성장이 충분히 억제되지 않고, 감자곡선의 각형성이 열화된다.

이와 같이 Ti를 첨가한 경우에만, α -Fe상의 조대화를 적절하게 억제하고, 강자성의 철기재 봉화물을 형성하는 것이 가능하게 된다. 더욱이 Ti는, 액체급랭시에 Fe초정(후에 α -Fe로 변태하는 δ -Fe)의 석출을 늦추고, 과냉각액체의 생성을 용이하게 하는 원소로서 B나 C와 같이 중요한 움직임을 하기 때문에, 합금용탕을 급랭하는 경우의 냉각속도를 $10^2\text{ }^\circ\text{C}/\text{초}$ ~ $10^5\text{ }^\circ\text{C}/\text{초}$ 정도의 비교적 낮은 값으로 하여도, α -Fe를 크게 석출시키는 것 없이, $R_2Fe_{14}B$ 형 결정상과 아모퍼스상이 혼재하는 급랭합금을 제조하는 것이 가능하게 된다. 이 때, 각종의 액체급랭법 가운데, 특히 양산에 적합한 스트립캐스트법의 채용을 가능하게 하기 위하여, 낮은 코스트화에 극히 중요하다.

합금용탕을 급랭하여 원료합금을 얻는 방법으로서, 노즐이나 오리피스에 의한 용탕의 유량제어를 수행하지 않고 용탕을 텐디쉬에서 직접 냉각 롤러상으로 흘리는 스트립캐스트법은 생산성이 높고, 제조코스트가 낮은 방법이다. R-Fe-B계 희토류합금의 용탕을 스트립캐스트법에 의해서도 달성 가능한 냉각속도범위에서 아모퍼스화하기 위해서는, 통상 B를 10원자% 이상 첨가할 필요가 있다. 그러나 종래의 기술에 있어서도 B를 많이 첨가한 경우에는, 급랭합금에 대하여 결정화 열처

리를 수행하면, 비자성의 아모퍼스상의 이외에, 조대한 α -Fe상이나 연자성상인 $Nd_2Fe_{23}B_3$ 상이 석출되기 때문에, 균질한 미세결정조직이 얻어지지 않는다. 그 결과, 강자성상의 체적비율이 저하되고, 자화의 저하 및 $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 존재비율의 저하에 의하여, 보자력의 대폭적인 저하를 초래한다. 그러나 Ti를 첨가하면, 상술한 바와 같이 α -Fe상의 조대화가 억제되는 등의 현상이 일어나고, 예상외로 자화가 향상된다.

그리고 금맹합금이 아모퍼스상을 많이 포함하는 경우보다도, $Nd_2Fe_{14}B$ 상을 많이 포함하는 상태에 있는 편이, 최종적인 자기특성은 높은 것이 얻기 쉽다. 금맹합금 중에 점유하는 $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 체적비율은, 전체의 반 이상, 구체적으로는 60체적% 이상으로 되는 것이 바람직하다. 이러한 60체적%라고 하는 값은, 메스바우어 분광법으로 측정된 것이다.

다음에 본 발명에 있어서 Ti함유 나노컴포지트 자분용 합금의 제조에 대해서 롤러법의 일종인 멜트스피닝법, 스트립캐스트법을 이용한 실시예를 더욱 구체적으로 설명한다.

〈액체금맹장치〉

본 실시예에서는, 예를 들면, 도 5에 도시한 금맹장치를 이용하여 원료합금을 제조한다. 산화하기 쉬운 희토류원소(R)이나 Fe를 포함하는 원료합금의 산화를 방지하기 위하여, 불활성 가스 분위기 중에서 합금제조공정을 실행한다. 불활성 가스로서는, 헬륨 또는 아르곤 등의 가스나 질소를 이용하는 것이 가능하다. 그리고 질소는 희토류원소(R)와 비교적 반응하기 쉽기 때문에, 헬륨 또는 아르곤 등의 희가스를 이용하는 것이 바람직하다.

도 5의 장치는, 전공 또는 불활성가스 분위기를 유지하고, 그 압력을 조정하는 것이 가능한 원료합금의 용해실(1) 및 금맹실(2)을 구비하고 있다. 도 5a는 전체 구성도이고, 도 5b는 일부 확대도이다.

도 5a에 도시한 바와 같이, 용해실(1)은 소망의 자석합금 조성으로 되도록 배합된 원료(20)을 고온으로 용해하는 용해로(3)와, 저부에 출탕 노즐(5)을 구비하는 저탕용기(4)와, 대기의 진입을 억제하면서 배합원료를 용해로(3) 내에 공급하기 위한 배합원료 공급장치(8)를 구비하고 있다. 저탕용기(4)는 원료합금의 용탕(21)을 저장하고, 그 출탕온도를 소정의 레벨로 유지할 수 있는 가열장치(도시 생략)를 구비하고 있다.

금맹실(2)은, 출탕노즐(5)에서 나온 용탕(21)을 금맹응고하기 위한 회전냉각롤러(7)를 구비하고 있다.

이러한 장치에 있어서는, 용해실(1) 및 냉각실(2) 내의 분위기 및 그 압력이 소정의 범위로 제어된다. 이 때문에, 분위기가 스 공급구(1b, 2b 및 8b)와 가스배기구(1a, 2a 및 8a)가 장치의 적절한 장소에 설치되어 있다. 특히 가스배기구(2a)는, 금맹실(2) 내의 절대압을 30kPa~상압(대기압)의 범위 내로 제어하기 위하여, 펌프에 접속되어 있다.

용해로(3)는, 경사가 가능하도록 설치되고, 로트(6)를 통하여 용탕(21)을 저탕용기(4)로 적절하게 공급한다. 용탕(21)은 저탕용기(4) 내에 있어서 도시하지 않은 가열장치에 의하여 가열된다.

저탕용기(4)의 출탕노즐(5)은, 용해실(1)과 금맹실(2)와의 격벽에 배치되고, 저탕용기(4) 내의 용탕(21)을 하방에 위치하는 냉각롤러(7)의 표면으로 낙하시킨다. 출탕노즐(5)의 오리피스경은, 예를 들면 0.5~2.0mm이다. 용탕(21)의 점성이 큰 경우, 용탕(21)은 출탕노즐(5) 내를 흐르기 어렵게 되지만, 본 실시예에서는 금맹실(2)을 용해실(1) 보다 낮은 압력상태로 유지하기 때문에, 용해실(1)과 금맹실(2)의 사이에 압력차가 형성되고, 용탕(21)의 출탕이 부드럽게 수행된다.

냉각롤러(7)은, 열전도도의 면에서 Al합금, 동합금, 탄소강, 놋쇠, W, Mo, 청동으로 성형될 수 있다. 단, 기계적 강도 및 경제성의 관점에서, Cu, Fe 또는 Cu나 Fe를 포함하는 합금으로 형성하는 것이 바람직하다. Cu나 Fe 이외의 재료로 냉각롤러를 제조하면, 냉각합금의 냉각롤러에 대한 박리성이 나빠지기 때문에, 금맹합금이 롤러에 감겨 붙을 우려가 있어 바람직하지 않다. 냉각롤러(7)의 직경은 예를 들면 300~500mm이다. 냉각롤러(7) 내에 설치된 수냉장치의 수냉능력은, 단위시간당의 응고잠열과 출탕량에 대응하여 산출, 조절된다.

도 5에 도시한 장치에 의하면, 예를 들면 합계 10kg의 원료합금을 10~20분 사이에 금맹응고시키는 것이 가능하다. 이와 같이 형성된 금맹합금은, 예를 들면 두께:10~300 μm , 폭 2mm~3mm의 박대합금(합금리본)(22)으로 된다.

이 때 합금박대의 두께가 60 μm 이상 300 μm 이하가 되도록 조정하고, 다음에 필요에 따라서 열처리에 의하여 금맹응고합금을 결정화시킨 후, 이러한 합금을 분쇄하는 것에 의하여 분말입자 전체에 대하여 아스펙트비(단축방향사이즈/장축방향사이즈)

이즈)가 0.3 이상 1.0 이하의 입자를 70질량% 이상 포함하고, 더욱이 입경이 53 μm 이하의 입자를 10질량% 이상 포함하는 분말을 얻을 수 있다. 이와 같이 합금박대의 두께를 조정하고, 이것을 분쇄하는 것에 의하여, 예를 들면 분말 중의 거의 대부분에 대하여, 아스펙트비가 0.3 이상 1.0 이하로 하는 것이 가능하다. 그리고 본 명세서에 있어서 입경은, JISZ8801의 표준 채에 의하여 분별한 것으로 한다.

〈액체급랭법〉

우선, 상술한 조성식으로 표현되는 원료합금의 용탕(21)을 제조하고, 도 5의 용해실(1)의 저탕용기(4)에 저장한다. 다음에 상기 용탕(21)은 출탕노즐(5)에서 감압 Ar분위기 중의 수냉롤러(7) 상으로 출탕되고, 냉각롤러(7)와의 접촉에 의하여 급랭되어 응고된다. 급랭응고방법으로서는, 냉각속도를 고정도로 제어할 수 있는 방법을 이용할 필요가 있다.

본 실시예의 경우, 용탕(21)의 냉각응고에 대하여, 냉각속도를 $1\times 10^2\sim 1\times 10^8\text{^\circ C}/\text{초}$ 로 하는 것이 바람직하고, $1\times 10^4\sim 1\times 10^6\text{^\circ C}/\text{초}$ 로 하는 것이 더욱 바람직하다.

합금의 용탕(21)이 냉각롤러(7)에 의하여 냉각되는 시간은, 회전하는 냉각롤러(7)의 외주 표면에 합금이 접촉하고 나서 분리될 때까지의 시간에 상당하고, 그 사이에 합금의 온도는 저하되고, 과냉각상태로 된다. 그 후 과냉각상태의 합금은 냉각롤러(7)에서 분리되고, 불활성 분위기 중을 비행한다. 합금은 박대상으로 비행하고 있는 사이에 분위기 가스에 열을 빼앗긴 결과, 그 온도는 더욱 저하된다. 본 실시예에서는, 분위기ガ스의 압력을 30kPa~통상의 범위내로 설정되어 있기 때문에, 분위기ガ스에 의한 냉각효과가 강하고, 합금중에 Nd₂Fe₁₄B형 화합물을 균일 미세하게 석출·성장시키는 것이 가능하다. 그리고 적절한 양의 Ti 등의 원소(M)을 원료합금 중에 첨가하고 있지 않은 경우에는, 상술한 바와 같은 냉각과정을 경유한 급랭합금 중에는, α-Fe가 우선적으로 석출·성장되기 때문에, 최종적인 자기특성이 열화되고 마는 것으로 된다.

본 실시예에서는, 롤러표면 속도를 2m/초 이상 30m/초 이하의 범위 내로 조절하고, 더욱이 분위기 가스에 의한 2차 냉각효과를 높이기 때문에, 분위기ガ스압력을 30kPa 이상으로 하는 것에 의하여, 평균결정입경 80nm 이하의 미세한 R₂Fe₁₄B형 화합물상을 60체적% 이상 포함하는 급랭합금을 제조하고 있다.

그리고 본 발명의 컴파운드에 이용되는 Ti함유 나노컴포지트 자분을 제조하기 위한 액체급랭법으로서는, 예시한 노즐이나 오리피스에 의해서 냉각롤러의 표면으로 공급하는 합금용탕의 유량을 제어하는 멜트스퍼닝법에 한하지 않고, 노즐이나 오리피스를 이용하지 않는 스트립캐스트법 등의 여러가지 방법을 이용하는 것이 가능하다. 또한 단롤러법 이외에, 2개의 냉각롤러를 이용하는 쌍롤러법을 이용하여도 좋다.

상기 급랭법 중에서도, 스트립캐스트법의 냉각속도는 비교적 낮고, $10^2\sim 10^5\text{^\circ C}/\text{초}$ 이다. 본 실시예에서는, 적절한 양의 Ti를 첨가하는 것에 의하여, 스트립캐스트법에 의한 경우에도 Fe초정을 포함하지 않는 조직이 태반을 점유하는 급랭합금을 형성하는 것이 가능하다. 스트립캐스트법은, 공정비용이 다른 액체급랭법의 반정도 이하이기 때문에, 멜트스퍼닝법에 비하여 대량의 급랭합금을 제조하는 경우에 유효하고, 양산에 적합한 기술이다. 원료합금에 대하여 원소(M)을 첨가하지 않는 경우나, 원소(Ti) 대신에 Cr, V, Mn, Mo, Ta 및/또는 W를 첨가한 경우에는 스트립캐스트법을 이용하여 급랭합금을 형성하여도, Fe 초정(初晶)을 많이 포함하는 금속조직이 생성되기 때문에, 소망의 금속조직을 형성하는 것이 불가능하다.

또한 멜트스퍼닝법이나 스트립캐스트법에 있어서 롤러표면 원주속도를 조정하는 것에 의하여, 합금의 두께를 제어하는 것이 가능하다. 롤러표면 원주속도를 조정하는 것에 의하여, 두께가 60 μm 이상 300 μm 이하의 범위의 합금(전형적으로는 박대상)을 형성하면, 상기 합금은 상술한 미세한 조직으로 구성되어 있기 때문에, 분쇄공정에 의하여 여러가지 방위로 파단되기 쉽다. 그 결과 등축적인 형상의 (아스펙트비가 1에 가까운) 분말입자가 얻어지기 쉽다. 즉, 일정한 방위를 따라 평면적으로 신장된 분말입자가 얻어지는 것이 아니라, 등축적인 형상, 즉 구형에 가까운 형상의 분말입자가 형성된다.

이것에 대하여, 롤러표면 원주속도를 빨리하여 합금의 두께를 60 μm 보다 얇게 하면, 종래의 급랭자석과 같이, 합금의 금속조직이 롤러 접촉면에 수직인 방향으로 형성되는 경향이 있다. 이 때문에, 그 방위를 따라 파단되기 쉽게 되고, 분쇄에 의하여 얻어지는 분말입자는, 합금의 표면에 평행한 방향을 따라 편면적으로 신장된 형상으로 되기 쉽고, 아스펙트비가 0.3 미만의 분말입자가 생성되기 쉽다.

도 6의 (a)는, 본 실시예에 의한 자석분말의 제조방법의 분쇄공정 전에 있어서의 합금(10)과, 분쇄공정후의 분말입자(11)를 모식적으로 도시하고 있다. 한편 도 6의 (b)는, 종래의 급랭자석분말의 제조방법의 분쇄공정 전의 합금박대(12)와 분쇄공정 후의 분말입자(13)를 모식적으로 도시하고 있다.

도 6의 (a)에 도시한 바와 같이, 본 실시예의 경우는, 분쇄전의 합금(10)이 결정입경이 작은 등축정에 의하여 구성되어 있기 때문에, 랜덤한 방위를 따라서 파단되기 쉽고, 등축적인 분말입자(11)가 생성되기 쉽다. 이것에 대하여 종래의 급랭합금의 경우에는, 도 6의 (b)에 도시한 바와 같이 합금박대(12)의 표면에 대하여, 거의 수직인 방향으로 파단되기 쉽게 때문에 입자(13)의 형상은 평편한 것으로 된다.

이와 같이 롤러표면 원주속도를 2m/초에서 20m/초, 바람직하게는 5m/초에서 17m/초, 더욱 바람직하게는 8m/초에서 15m/초의 범위로 제어하고, 합금박대의 두께를 60 μm 에서 300 μm 의 범위로 조절하는 것에 의하여, 아스펙트비가 0.3 이상, 바람직하게는 0.4 이상 1.0 이하로, 자기특성이 우수한 분말을 얻는 것이 가능하다.

〈열처리〉

본 실시예에서는, 상기 급랭합금의 열처리를 아르곤 분위기 중에서 실행한다. 바람직하게는 승온속도를 0.08°C/초~20°C/초로 하여, 550°C 이상 850°C 이하의 온도에서 30초 이상 20분 이하의 시간 동안 유지한 후, 실온까지 냉각한다. 이러한 열처리에 의하여, 아모퍼스상중에 준안정상의 미세결정입이 석출·성장하고, 나노컴포지트 조직구조가 형성된다. 본 실시예에 의하면, 열처리의 개시 시점에서 이미 미세한 Nd₂Fe₁₄B형 결정상이 전체의 60체적% 이상 존재하고 있기 때문에, α-Fe상이나 다른 결정상의 조대화가 억제되고, Nd₂Fe₁₄B형 결정상 이외의 각 구성상(연자성상)이 균일하게 미세화된다.

그리고 열처리 온도가 550°C를 하회하면, 열처리후에도 아모퍼스 상이 많이 잔존하고, 급랭조건에 의해서는 보자력이 충분한 레벨에 이르지 않는 경우가 있다. 또한 열처리 온도가 850°C를 초과하면, 각 구성상의 입자성장이 현저하고, 잔류자속밀도(Br)가 저하되고 감자곡선의 각형성이 열화된다. 이 때문에, 열처리 온도는 550°C 이상 850°C 이하가 바람직하지만, 보다 바람직한 열처리온도의 범위는 570°C 이상 820°C 이하이다.

본 실시예에서는 분위기 가스에 의한 2차 냉각효과 때문에, 급랭합금 중에 충분한 양의 Nd₂Fe₁₄B형 화합물상이 균일하면 서도 미세하게 석출되어 있다. 이 때문에 급랭합금에 대하여 굳이 결정화 열처리를 수행하지 않는 경우에도, 급랭응고합금 자체가 충분한 자기특성을 발휘할 수 있다. 이 때문에 결정화 열처리는 필수의 공정은 아니지만, 이것을 수행하는 것이 자기특성 향상을 위하여 바람직하다. 그리고 종래에 비교하여 낮은 온도의 열처리에서도 충분하게 자기특성을 향상시키는 것이 가능하다.

열처리 분위기는, 합금의 산화를 방지하기 위하여, 불활성 가스분위기가 바람직하다. 0.1kPa 이하의 진공중에서 열처리를 수행하여도 좋다.

그리고 원료합금에 탄소를 첨가하면, 자분의 내산화성이 더욱 향상된다. 충분한 양의 C를 첨가하는 경우에는, 급랭합금에 대한 열처리를 대기분위기 하에서 수행하여도 좋다.

열처리전의 급랭합금 중에는, R₂Fe₁₄B형 화합물 및 아모퍼스상 이외에, Fe₃B상, Fe₂₃B₆, 및 R₂Fe₂₃B₃상 등의 준안정상이 포함되어도 좋다. 이러한 경우, Ti 첨가의 효과에 의하여 열처리에 의하여, R₂Fe₂₃B₃상은 소실되고, R₂Fe₁₄B상의 포화자화와 동등, 또는 그것 보다 높은 포화자화를 보이는 철기재의 봉화물(예를 들면 Fe₂₃B₆)나 α-Fe를 결정 성장시키는 것이 가능하다.

본 발명의 컴파운드에 포함되는 Ti함유 나노컴포지트 자분에는, 최종적으로 α-Fe와 같은 연자성상이 존재하고 있어서, Ti의 효과에 의하여 그 입자성장이 억제되어, 조직이 미세화되어 있다. 그 결과, 연자성상과 경자성상이 교환상호작용에 의하여 자기적으로 결합되기 때문에, 우수한 자기특성이 발휘된다.

열처리 후에 있어서 R₂Fe₁₄B형 화합물상의 평균결정입경은, 단자구결정입경인 300nm 이하로 될 필요가 있고, 10nm 이상 200nm 이하, 더욱이 20nm 이상 150nm 이하인 것이 바람직하고, 20nm 이상 100nm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이것에 대하여, 봉화물상이나 α-Fe상의 평균결정입경이 100nm을 초과하면, 각 구성상 간에 움직이는 교환상호작용이 약하고, 감자곡선의 각형성이 열화되기 때문에, (BH)_{max}가 저하되고 만다. 이들의 평균결정입경이 1nm를 하회하면, 높은 보자력이 얻어지지 않게 된다. 이상의 점에서, 봉화물상이나 α-Fe상 등의 연자성상의 평균결정입경은 1nm 이상 100nm 이하, 바람직하게는 50nm 이하인 것이 좋고, 30nm 이하인 것이 더욱 바람직하다.

그리고 열처리 전에 급랭합금의 박대를 조대하게 절단 또는 조분쇄(粗粉碎)하여 두어도 좋다. 열처리 후, 얻어지는 합금 조분말(粗粉末)(또는 박대)를 분쇄하고, 자분을 제조하는 것에 의하여, Ti함유 나노컴포지트 자분을 제조하는 것이 가능하다.

〈분쇄공정의 설명〉

본 발명의 회토류계 본드자석용 컴파운드에는, 최대입경이 $500\mu\text{m}$ 이하, 특히 $300\mu\text{m}$ 이하의 회토류합금분말이 적절하게 이용되고 있다. 평균입경은 압축 성형에 이용되는 경우 $50\mu\text{m}$ 에서 $200\mu\text{m}$ 의 범위에 있는 것이 바람직하고, $100\mu\text{m}$ 에서 $150\mu\text{m}$ 의 범위에 있는 것이 더욱 바람직하다.

자분의 아스펙트비는, 컴파운드의 유동성에 영향을 미친다. 본 발명의 컴파운드에 2질량% 이상 포함되는 Ti함유 나노컴포지트 자분의 아스펙트비는, 0.3 이상 1.0 이하인 것이 바람직하다. 물론 아스펙트비가 0.3미만의 Ti함유 나노컴포지트 자분과 혼합되어 이용되어도 좋다. 더욱이 유동성이 우수한 컴파운드를 얻기 위해서는, 자분전체의 70% 이상이 아스펙트비 0.3 이상 1.0 이하로 하는 것이 바람직하고, 아스펙트비가 0.3 이상 1.0이하의 Ti함유 나노컴포지트 자분을 70질량% 이상 함유하는 자분을 이용하여 컴파운드를 제조하는 것도 더 바람직하다. 물론 MQ분등의 분말입자의 아스펙트비가 0.3미만의 분말입자와 혼합되어 이용되는 것도 가능하다.

상술한 바와 같은 아스펙트비를 구비하는 Ti함유 나노컴포지트 자분은, 예를 들면 도 7(a)에 도시한 펀디스크밀 장치 등을 이용하여, 두께가 $60\mu\text{m}$ 이상 $300\mu\text{m}$ 이하의 합금박대를 분쇄하는 것에 의하여 제조될 수 있다. 도 7의 (a)는, 본 실시예에 사용하는 펀밀장치의 일례로 보인 단면도이다. 이러한 펀밀장치(40)는, 펀디스크밀이고, 단면으로 복수개의 펀(41)이 배열된 디스크(원반)(42a 및 42b)를 2개 대향시키고, 상호간의 펀(41)이 충돌하지 않도록 배치되어 있다. 적어도 일측의 원반(42a 및 42b)가 고속으로 회전한다. 도 7(a)의 예에서는 원반(42a)이 축(43)의 주위를 회전한다. 회전하는 측의 원반(42a)의 정면도를 도 7b에 보인다. 도 7b의 원반(42a) 상에는, 펀(41)이 복구개의 동심원을 그리도록 배열되어 있다. 고정되어 있는 원반(42b)에도 펀(41)은 동심원을 그리도록 배열되어 있다.

펀디스크밀에 의하여 분쇄되는 피분쇄물은, 투입구(44)에서 2개의 원반이 대향하고 있는 간격의 공간내로 이송되고, 회전하는 원반(42a) 상의 펀(41) 및 정지하고 있는 원반(42b) 상의 펀(41)에 충돌하고, 그 충격에 의하여 분쇄된다. 분쇄에 의하여 생성되는 분말은 화살표(A) 방향으로 비행하고, 최종적으로는 1개소에 모여진다.

본 실시예의 펀밀장치(40)에 있어서, 펀(41)을 지지하는 원반(42a 및 42b)는 스테인레스강 등으로 형성되어 있지만, 펀(41)은 탄소강, 세라믹 및 텅스텐카바이드(WC) 소결체 등의 초경합금재료로 형성되어 있다. 초경합금재료로서는, WC소결체 이외에도, TiC, MoC, NbC, TaC, Cr₃C₂ 등을 적절하게 사용할 수 있다. 이들 초경합금은 IVa, Va 및 VIa족에 속하는 금속의 탄화물분말을 Fe, Co, Ni, Mo, Cu, Pb, 또는 Sn 또는 이들의 합금을 이용하여 결합된 소결체이다.

예를 들면 상기 펀밀장치를 이용하여, 평균입경이 $100\mu\text{m}$ 이하가 되는 조건에서 분쇄를 수행하면, 입자의 아스펙트비가 0.3 이상 1.0 이하의 분말을 얻을 수 있다. 또한 예를 들면 입경이 $53\mu\text{m}$ 이하, 혹은 $38\mu\text{m}$ 이하의 분말입자는, 이들을 분급하는 것에 의하여 얻어진다.

원료합금을 좁게 분쇄할수록, 아스펙트비는 1.0에 가까게 되는 경향이 있다. 아스펙트비가 1.0에 가까울수록 충진성을 개선하는 효과가 높고, 아스펙트비가 0.4 이상 1.0 이하인 것이 바람직하고, 0.5 이상 1.0 이하인 것이 더욱 바람직하며, 0.6 이상 1.0 이하인 것이 가장 바람직하다. 본 발명에 사용되는 Ti함유 나노컴포지트 자분은 후에 설명하는 바와 같이 우수한 내산화성을 구비하고 있어서, 이와 같이 좁게 분쇄하는 것에 의하여 아스펙트비가 높은 분말을 제조할 때에 있어서도 거의 자기특성의 저하가 일어나지 않는 잇점을 가지고 있다.

본 실시예에서 사용되는 펀밀장치는, 디스크 상에 펀이 배열된 펀디스크밀에 한정되지 않고, 예를 들면 원통상에 펀이 배열된 장치이면 충분하다. 펀밀장치를 사용하면, 정규분포에 가까운 입도분포를 가지는 분말을 얻을 수 있고, 평균입경의 조정이 용이하고, 더욱이 양산성이 우수한 잇점이 있다.

본 실시예에서 적절하게 이용되는 펀밀장치는, 디스크 상에 펀이 배열된 펀디스크밀에 한정되지 않고, 예를 들면 원통상에 펀이 배열된 장치이면 충분하다. 펀밀장치를 이용하면, 정규분포에 가까운 입도분포를 가지는 분말을 얻을 수 있고, 평균입경의 조정이 용이하고, 더욱이 양산성이 우수한 잇점이 있다.

〈애티마이즈법〉

본 발명에 있어서 이용되는 Ti함유 나노컴포지트 자분은, 스트립캐스트법 보다 달성 가능한 냉각속도가 더 늦은 애티마이즈법을 이용하여 제조될 수 있다(본 출원인에 의한 일본국 특허출원 2001-231560호 참조).

상기 조성을 가지는 합금의 용탕에서 애티마이즈법에 의하여 Ti함유 나노컴포지트 자분을 제조하기 위해서는, 가스애티마이즈법, 원심애티마이즈법, 회전전극법, 진공법, 또는 충격법 등을 이용할 수 있다. 원심애티마이즈법 및 회전전극법을 이용하는 경우에는, 고압에서 가스를 불어서 냉각속도를 높이는 것이 가능하다.

이하, 도 8의 (a) 및 (b)를 참조하면서, 가스애티마이즈법을 이용하는 실시예를 설명한다.

도 8의 (a)는, 본 실시예에서 적절하게 사용될 수 있는 가스애티마이즈 장치의 구성예를 보이고 있다. 도시되어 있는 장치는, 합금을 고주파 가열 또는 저항가열에 의하여 용해하고, 합금용탕(51)을 저장하는 용해조(52)와, 가스애티마이즈법에 의하여 자분(애티마이즈분)(53)이 형성된 분무실(54)를 구비하고 있다. 용해조(52)가 올려진 용해실이나 분무실(54)의 내부에는, 적절하게는 불활성 가스분위기(아르곤 또는 헬륨)으로 가득차 있다.

용해조(52)의 저부에는 용탕용 노즐(노즐지름:0.5~3.0mm)(55)가 있고, 용탕용노즐(55)를 통하여 합금용탕(51)이 분무실(54)의 내부로 분사된다. 용탕용노즐(55)의 하방에는, 도 8의 (b)에 도시한 링형상 가스노즐(56)이 배치되어 있고, 상기 링상가스노즐(56)를 복수개의 구멍에서 링내측을 향하여 냉각가스가 강력하게 분사된다. 그 결과, 합금용융의 작은 방울이 다수개 형성되고, 주위의 가스에 의하여 열을 빼앗기면서 냉각된다. 급랭에 의하여 응고되는 금속의 작은방울은, 가스애티마이즈 장치내의 저부에 있어서 자분(53)으로 모이게 된다.

이와 같은 가스애티마이즈장치를 이용하는 경우, 합금용탕의 점도나 분무가스의 에너지 등을 제어하는 것에 의하여 분말의 입도분포를 조절하는 것이 가능하다.

그리고 아모페스 생성능력이 낮은 합금용탕을 가스애티마이즈법에 의하여 냉각·응고시킨 경우, 비정질 또는 미세결정조직을 가지는 분말입자를 제조하기 위해서는, 입경이 예를 들면 $20\mu\text{m}$ 이하로 되는 조건에서 애티마이즈를 수행할 필요가 있다. 이것은, 형성되는 분말입자의 입경이 작을수록, 각 입자의 체적에 대한 표면적의 비율이 증가하고, 냉각효과가 높아지기 때문이다. 종래 기술에 의하면, 입경이 크게 되면, 분자 내부는 충분한 속도로 냉각되지 않고, 조대화된 결정조직이 형성되기 때문에, 지기특성이 열화되는 것으로 된다. 이와 같은 현상이 생기면 특히 나노컴포지트 자분의 경우, 자기특성의 열화가 현저하게 생기게 된다.

본 실시예에 의하면, 예를 들면 분말입경이 $20\sim100\mu\text{m}$ 로 큰 경우에도, 분말입자의 내부까지 균일하면서 충분한 속도로 급랭이 실현되기 때문에, 우수한 자기특성을 보이는 나노컴포지트 자분이 제조된다.

[열처리]

상술한 가스애티마이즈 장치에 의하여 제조되는 자분에 대해서는, 그 후에 아르곤(Ar) 등의 불활성 가스분위기 중에서 열처리를 실행하는 것이 바람직하다. 열처리 공정의 승온속도는, 바람직하게는, $0.08^\circ\text{C}/\text{초}$ 이상 $20^\circ\text{C}/\text{초}$ 이하로 하고, 500°C 이상 800°C 이하의 온도에서 30초 이상 60분 이하의 시간동안 유지한 후, 실온까지 냉각한다. 이러한 열처리에 의하여 가스애티마이즈에 의하여 분말입자 중에 아모페스 상이 잔존하고 있는 경우에도, 거의 완전한 결정질 조직이 얻어진다.

열처리 분위기는, 합금의 산화를 방지하기 위하여, Ar가스나 N_2 가스 등의 불활성 가스가 바람직하다. 1.3kPa 이하의 진공 중에서 열처리를 수행하여도 좋다.

그리고 원료합금에 탄소를 첨가하면, 자분의 내산화성이 더욱 향상된다. 충분한 양의 C를 첨가하고 있는 경우는, 애티마이즈분에 대한 열처리를 대기분위기 하에서 수행하여도 좋다. 또한 본 실시예에 있어서의 자분은, 애티마이즈에 의하여 결정화된 단계에서 이미 구형의 형상을 구비하고 있고, 그 후에 기계적인 분쇄처리를 받고 있지 않기 때문에 자분의 단위질량 당의 표면적이 공지의 기계적 분쇄분에 비하여 극히 작다. 이 때문에 열처리 공정이나 다른 공정시에 대기와 접촉하여도 산화하기 어려운 잇점이 있다.

본 발명에 사용되는 Ti함유 나노컴포지트 자분은, 예를 들면 상술한 멜트스피닝법과 가스애프라이즈법을 조합한 금랭법을 이용하여 제조하는 것도 가능하다.

[조성의 한정이유]

본 발명의 컴파운드에 이용되는 Ti함유 나노컴포지트 자분은, 조성식 $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$ 로 표현되는(T는 Co 및 Ni로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소, Q는 B 및 C로 구성되는 군에서 선택되는 원소이고 B를 반드시 포함하는 적어도 1종의 원소, R은 La 및 Ce를 실질적으로 포함하지 않는 1종 이상의 희토류원소, M는 Ti, Zr 및 Hf로 구성되는 군에서 선택되는 금속원소이고 Ti를 반드시 포함하는 적어도 1종의 금속원소, 조성비율 x,y,z 및 m이 각각 $10 < x \leq 20$, $0.1 \leq y \leq 12$, $0 \leq z \leq 0.5$)로 표현되는 조성을 가지고 있다.

Q는, 그 전량이 B(붕소)로 구성되거나, 또는 B 및 C(탄소)의 조합으로 구성된다. Q의 총량에 대한 C의 원자비율은 0.25 이하인 것이 바람직하다.

Q의 조성비율(x)가 10원자% 이하로 되면 금랭시 냉각속도가 $10^2\text{ }^\circ\text{C}/초 \sim 10^5\text{ }^\circ\text{C}/초$ 정도로 비교적 낮은 경우, $R_2Fe_{14}B$ 형 결정상과 아모퍼스상이 혼재하는 금랭합금을 제조하는 것이 곤란하게 되고, 흐 후에 열처리를 실시하여 700kA/m 미만의 H_{cj} 밖에 얻어지지 않는다. 이 때문에, 멜트스피닝법이나 스트립캐스트법으로 롤러표면 원주속도를 비교적 높게 하여 아스펙트비가 0.3~1.0에서 더욱 우수한 자기특성을 가지는 자분을 제조하는 것이 곤란하게 된다. 더욱이 액체금랭법 중에서도 공정비용이 비교적 저렴한 스트립캐스트법이나 애프라이즈법을 채용할 수 없게 되고, 자분의 제조코스트가 상승하게 된다. 한편 Q의 조성비율(x)가 20원자%를 초과하면, 결정화 열처리후에도 잔존하는 아모퍼스상의 체적비율이 증가하고 동시에 구성상 중에서 가장 높은 포화자화를 가지는 α -Fe의 존재비율이 감소하기 때문에, 잔류자속밀도(Br)가 저하한다. 이상의 점에서, Q의 조성비율(x)는 10원자%를 초과하고 20원자% 이하가 되도록 설정하는 것이 바람직하다. 보다 바람직한 조성비율(x)의 범위는 10원자% 이상 17원자% 이하이다. 더욱이 철기재 봉화물상을 효율적으로 석출시키고 Br을 향상시키는 것이 가능한 점에서, x의 범위를 10원자% 이상 14원자% 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다. 그리고 $15 < x \leq 20$ 원자%인 때에는, $3.0 < z < 12$ 원자%를 만족하는 것이 바람직하다.

R는, 희토류원소(Y를 포함)의 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이다. La 또는 Ce가 존재하면, 보자력 및 각형성이 열화되기 때문에, La 및 Ce를 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다. 단, 미량의 La 또는 Ce(0.5원자% 이하)가 불가피하게 혼합되는 불순물로서 존재하는 경우에는, 자기특성상 문제는 없다. 따라서 0.5원자% 이하의 La나 Ce를 함유하는 경우에는, La나 Ce를 실질적으로 포함하지 않는다고 말할 수 있다.

R은, 보다 구체적으로는 Pr 또는 Nd를 필수원로서 포함하는 것이 바람직하고, 그 필수원소의 일부를 Dy 및/또는 Tb로 치환하여도 좋다. R의 조성비율(y)가 전체의 6원자% 미만으로 되면, 보자력의 발현에 필요한 $R_2Fe_{14}B$ 형 결정구조를 구비하는 화합물상이 충분히 석출되지 않고, 700kA/m 이상의 보자력(H_{cj})를 얻는 것이 불가하게 된다. 또한 R의 조성비율(y)가 10원자% 이상으로 되면, 강자성을 가지는 철기재 봉화물이나 α -Fe의 존재량이 저하된다. 그리고 동시에, 자분의 내석성이나 내산화성이 저하되어, 본 발명에 의한 효과가 얻어기 어렵게 된다. 따라서 희토류원소(R)의 조성비율(y)는, 6원자% 이상 10원자% 미만의 범위, 예를 들면 6원자% 이상 9.5원자% 이하로 조절하는 것이 바람직하다. 보다 바람직한 R의 범위는, 7원자% 이상 9.3원자% 이하이고, 더욱 바람직한 R의 범위는 8원자% 이상 9.0원자% 이하이다.

첨가금속원소 M은, Ti를 필수로 하고 있고, 더욱이 Zr 및/또는 Hf를 포함하고 있어도 좋다. Ti는, 전술한 효과를 얻기 위하여 필요한 원소이고, 보자력(H_{cj}) 및 잔류자속밀도(B_r)의 향상 및 감자곡선의 각형성의 개선에 기여하고, 최대에너지적 $(BH)_{max}$ 를 향상시킨다.

금속원소(M)의 조성비율(z)가 전체의 0.1원자% 미만으로 되면, Ti의 첨가효과가 충분하게 발휘되지 못하는 점이 있고, z는 0.5원자% 이상인 것이 바람직하다. 한편 금속원소(M)의 조성비율(z)가 전체의 12원자%를 초과하면 결정화 열처리 후에도 잔존하는 아모퍼스상의 체적비율이 증가하기 때문에, 잔류자속밀도(Br)의 저하를 초래하기 쉽다. 이상의 점에서 금속원소(M)의 조성비율(z)는 0.1원자% 이상 12원자% 이하로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직한 z의 범위의 하한은 0.5원자%, 더욱 바람직한 하한은 1.0원자%이고, 보다 바람직한 z의 범위의 상한은 8.0원자%이다. 더욱 바람직한 z의 범위의 상한은 6.0원자%이다.

또한 Q의 조성비율(x)가 높을수록, Q(예를 들면 B)를 포함하는 아모페스상이 형성되기 쉬워서, 금속원소(M)의 조성비율(z)를 높게 하는 것이 바람직하다. 이것에 의하여 자화가 높은 연자성 철기재 봉화물을 석출하는 것이 바람직하다. 이것에 의하여 자화가 높은 연자성 철기재 봉화물을 석출시키거나, 생성된 철기재 봉화물의 입자성장이 억제될 수 있다. 구체적으로는, $z/x \geq 0.1$ 을 만족시키도록 조성비율을 조절하는 것이 바람직하고, $z/x \geq 0.15$ 를 만족시키는 것이 더욱 바람직하다.

그리고 Ti는 특히 바람직한 움직임을 하기 때문에, 금속원소(M)은 Ti를 반드시 포함한다. 이 경우, 금속원소(M) 전체에 대한 Ti의 비율(원자비율)은, 70% 이상인 것이 바람직하고, 90% 이상인 것이 더욱 바람직하다.

Fe는, 상술한 원소의 함유 나머지를 차지하지만, Fe의 일부를 Co 및 Ni의 일종 또는 2종의 천이금속원소(T)로 치환하여도 소망의 경자기특성을 얻을 수 있다. Fe에 대한 T의 치환량이 50%(즉 $m=0.5$)를 초과하면, 0.7T 이상의 높은 잔류자속밀도(Br)가 얻어지지 않는다. 이 때문에, 치환량은 0% 이상 50% 이하(즉, $0 \leq m \leq 0.5$)의 범위에 한정되는 것이 바람직하다. 그리고 Fe의 일부를 Co로 치환하는 것에 의하여, 감자곡선의 각형성이 향상됨과 동시에, $R_2Fe_{14}B$ 상의 큐리온도가 상승하기 때문에, 내열성이 향상된다. Co에 의한 Fe 치환량의 바람직한 범위는 0.5% 이상 40% 이하이다. 또한 Al, Si, Cu, Ga, Ag, Pt, Au, Pb, V, Cr, Mn, Nb, Mo, W를 소량포함하고 있어도 자기특성을 열화시키지 않지만 2원자% 이하의 함유량으로 하는 것이 바람직하다.

[자분의 내산화성]

본 발명의 희토류계 본드자석용 컴파운드에 사용되는 Ti함유 나노컴포지트 자분의 내산화성을 종래의 금맹자석분말과 비교하면서 설명한다.

여기서는, Ti함유 나노컴포지트 자분과, 종래의 금맹자석분말로서 MQI사에서 시판되고 있는 MQP-B 및 MQP-O(어느 것도 최대입경이 $300\mu\text{m}$ 이하)를 비교한다. 그리고 Ti함유 나노컴포지트 자분의 시료는, 다음과 같이 하여 제조하였다.

우선, 후술하는 실시예1과 동일한 방법으로 제조한 금맹합금(단 조성은, Nd:9원자%, B:11원자%, Ti:3원자%, Co:2원자%, 나머지 Fe의 합금, 평균두께: $70\mu\text{m}$, 표준편차: $\pm 13\mu\text{m}$)을 $850\mu\text{m}$ 이하로 분쇄한 후, 길이 약 500mm의 균열대를 구비하는 후프벨트로를 이용하고, Ar기류하, 벨트이송속도 100mm/분으로 680°C 로 유지한 노내부에 분말을 20g/분의 공급속도로 투입하는 것에 의하여 열처리를 실시하고, 자분을 얻었다. 얻어진 자분을 상술한 핀디스크밀을 이용하여 아스펙트비가 0.4 이상 1.0 이하의 분말을 체적기준으로 30% 정도 포함하는 입도분포가 되도록 분쇄한 것을 Ti함유 나노컴포지트 자분의 시료 NCP-0로 하였다.

표 1에서, 각각의 자분을 각종의 온도(23°C , 300°C 및 350°C)로 대기중에서 1시간 방치한 후의 산소함유율과 자기특성을 보인다. 자기특성은 진동식 시료자력계를 이용하여 측정하였다. 23°C 에서 측정한 결과와 같이, 대기중에서 300°C 및 350°C 에서 각각 1시간 방치한 후 측정한 결과를 같이 보이고 있다.

표 1에 표시한 바와 같이, MQP-B는, 대기중에서 300°C 에서 1시간 방치하면 산소함유량이 0.67질량% 까지 증가하고, 350°C 에서 1시간 방치하면 1.93질량%까지 증가하였다. MQP-O는, 300°C 에서 1시간 방치하면 산소함유량이 0.24질량% 까지 증가하고 350°C 에서 1시간 방치하면 0.59질량%까지 증가하였다.

이것에 대하여, Ti함유 나노컴포지트 자분 NCP-O는, 대기중에서 300°C 에서 1시간 방치하여도 산소함유량은 0.10질량% 까지 밖에 증가하지 않고, 350°C 에서 1시간 방치한 후의 산소함유율은 0.20질량% 까지이고, 종래의 금맹자석분말과 비교하여 내산화성이 우수함을 알 수 있다.

또한 각각의 자분의 가열질량증가율을 열천칭을 이용하여 측정한 결과를 도 9에 보인다. 그리고 가열분위기는 대기중에서, 승온속도는 $10^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 으로 하였다. 도 9에서 알 수 있는 바와 같이, Ti함유 나노컴포지트 자분 NCP-0는, MQP-B나 MQP-O에 비하여 산화에 의한 질량증가는 작고, 내산화성이 우수하다.

다음에 표 1의 자기특성에 대하여 보면, MQP-B는, 자기특성의 저하도 현저하고, 예를 들면 $(BH)_{\max}$ 는 300°C 에서 1시간 방치하면, 23°C 에서 1시간 방치한 것의 약 65%까지 저하하고, 350°C 에서 1시간 방치하면 약 30%까지 저하된다. 또한 MQP-O의 $(BH)_{\max}$ 는, 350°C 에서 1시간 방치하면 23°C 에서 1시간 방치한 것의 약 80% 미만까지 저하한다. 이것에 대하여, Ti함유 나노컴포지트 자분 NCP-0는, 350°C 에서 1시간 방치하여도, 그 $(BH)_{\max}$ 는 23°C 에서 1시간 방치한 것의 약 90% 까지 밖에 저하하지 않았다.

이와 같이, Ti함유 나노컴포지트 자분은 내산화성이 우수하기 때문에, 본드자석을 제조하는 공정(예를 들면 컴파운드의 조제 및/또는 열경화)에 있어서, 자분이 산화되기 어렵다. 따라서 자분의 산화를 억제하기 위하여 종래의 금령자석분말(특히 MQP-B)에서 필요하였던 자분의 방청처리를 간소화 또는 생략하는 것이 가능하다. 또한 종래의 금령자석분말을 이용하는 경우에는, 자분의 산화를 억제하기 위하여, 진공 또는 Ar 등의 불활성 가스 분위기 중에서 가열 경화할 필요가 있었지만, Ti함유 나노컴포지트 자분을 이용하는 것에 의하여, 대기중에서 가열 경화하는 것이 가능하게 된다. 즉, Ti함유 나노컴포지트 자분을 이용하는 것에 의하여, 본드자석의 제조공정을 간략화하고, 코스트를 낮춰하는 것이 가능하다. 더욱이 종래의 금령자석분말은, 내산화성이 낮아서, 예를 들면 250°C~300°C 정도의 온도에서 수지와 혼련하는 공정이나 성형하는 공정을 필요로 하는 사출 성형용의 본드자석에는 적용하는 것이 곤란하였지만, Ti함유 나노컴포지트 자분을 이용하는 것에 의하여, 사출성형에 의하여 제조되는 본드자석을 얻는 것이 가능하다. Ti함유 나노컴포지트 자분과 종래의 금령자석분말 및/또는 종래의 나노컴포지트 자분을 혼합하여 이용하는 경우에는, Ti함유 나노컴포지트 자분의 우수한 내산화성의 잇점을 충분히 얻기 때문에, 300°C의 온도에서 1시간 대기중에 방치한 후의 산소함유율이 0.24질량% 미만이 되도록 혼합비율을 조정한 자분을 이용하는 것이 바람직하고, 상기의 산소함유율이 0.2질량% 이하가 되도록 조제된 자분을 이용하는 것이 보다 바람직하다. 예를 들면, 각종 회전기나 액츄에이터용의 본드자석에 요구되는 자기특성을 고려하면, 이를 본드자석용 컴파운드에 적절하게 이용되는 자분의 자기특성으로서는 최종적인 상태로 $B_r \geq 0.7T$, $(BH)_{max} \geq 80\text{kJ/m}^3$, $H_{cj} \geq 600\text{kA/m}$ 를 만족하는 것이 바람직하다. 상술한 내산화성을 가지는 자분을 이용하면, 컴파운드 및 본드자석의 제조공정에 있어서 산화의 영향을 고려하여도 상기의 자기특성을 얻을 수 있다.

[표 1]

자분	방치온도 (°C)	$(BH)_{max}$ (kJ/m ³)	B_r (T)	H_{cj} (kA/m)	O_2 (%)
NCP-0	23	107.0	0.802	1009.7	0.02
	300	103.1	0.790	989.3	0.10
	350	96.1	0.774	1006.8	0.20
MQP-B	23	122.0	0.899	732.8	0.04
	300	79.3	0.762	686.8	0.67
	350	38.2	0.546	635.8	1.93
MQP-0	23	113.0	0.818	1007.6	0.04
	300	105.7	0.802	999.0	0.24
	350	88.5	0.744	977.4	0.59

본 발명의 컴파운드에 이용되는 Ti함유 나노컴포지트 자분은, 그 조성 및 조직의 특성 때문에, 그 자기특성을 입경 의존성이 작다고 하는 특징을 가지고 있다. Ti함유 나노컴포지트 자분은, 희토류원소(R)의 함유율이 비교적 낮고, R이 리치한 입계상이 존재하지 않음에 더하여, $R_2Fe_{14}B$ 상을 둘러싸도록 작은 봉화물상이 분산하여 있고, 더욱이 Ti는 봉소와의 친화성이 높기 때문에 봉화물상으로 다른 상보다 많은 Ti를 함유하고 있다. 그 결과, Ti함유 나노컴포지트 자분은, 종래의 금령자석분말에 비하여 내산화성이 우수하다.

종래의 금령 자석분말은 비교적 다량의 희토류원소(R)을 포함하고 있어서, 산화되기 쉽고, 입경이 작을수록 분말입자 표면의 산화에 의한 자기특성의 저하가 현저하게 된다. 일례로서, MQP-B에 대하여 JISZ8801의 표준 채를 이용하여 분급한 자분의 입도별 자기특성을 표 2에 도시하였다. MQP-B(최대입경 300μm 이하)에서는, 표 2에 보인 바와 같이, 입경(입도)가 75μm 이하, 특히 53μm 이하의 분말입자의 자기특성이 저하되어 있다. 잔류자속밀도(Br) 대하여 보면, 가장 높은 값을 보이고 있는 125μm 초과 150μm 이하의 분말입자의 잔류자속밀도(Br)(0.90T)에 대하여, 53μm 이하의 분말입자의 잔류자속밀도(Br)(0.79T)는 90% 미만까지 저하되고 있다. 또한 $(BH)_{max}$ 에 대하여 보면, 53μm 이하의 분말입자의 평균의 $(BH)_{max}$ (38μm 이하와 38μm 초과 53μm 이하의 값의 단순평균)은 85.5kJ/m³이고, 150μm 초과 212μm 이하의 분말입자의 평균 $(BH)_{max}$ (150μm 초과 180μm 이하와 180μm 초과 212μm 이하의 값의 단순평균)은 114.6kJ/m³의 75% 미만까지 저하하고 있다.

이에 대하여 Ti함유 나노컴포지트 자분은, 산화에 의한 자기특성의 저하의 비율이 낮고, 자기특성의 입경의존성이 작다. 일례로서, 나노컴포지트 자분 NCP-0에 대하여, JISZ8801 표준의 채를 이용하여 측정한 자분의 입도분포 및 입도별의 자기특성을 표 3에 보인다. 나노컴포지트 자분 NCP-0(최대입경 300 μm 이하)에서는, 표 3에 보인 바와 같이, 자기특성은 거의 입경(입도)에 의존하지 않고, 우수한 자기특성을 구비하고 있다. 예를 들면 잔류자속밀도(Br)은, 최고 높은 값을 보이고 있는 106 μm 초과 125 μm 이하의 분말입자의 잔류자속밀도(Br)(0.845T)에 대하여, 53 μm 이하의 분말입자의 잔류자속밀도(Br)(약 0.829T)는 98% 이상의 값을 가지고 있다. 또한 (BH)_{max}에 대해서도, 53 μm 이하의 분말입자의 평균 (BH)_{max}는 104.6kJ/m³이고, 150 μm 초과 212 μm 이하의 분말입자의 평균 (BH)_{max}는 106.6kJ/m³의 98% 이상의 값을 구비하고 있다. 각종이 조성의 Ti함유 나노컴포지트 본드 자분에 대하여 동일한 평가를 수행한 결과, 대부분의 조성에 대하여 나노컴포지트 자분의 53 μm 이하의 분말입자의 평균 (BH)_{max}는 150 μm 이상 212 μm 이하의 분말입자의 평균 (BH)_{max}의 90% 이상의 값을 가지고, 많은 조성에 대하여 95% 이상의 값이 얻어지지 않음을 알 수 있다.

[표 2]

입도 (μm)	MQP-B		
	(BH) _{max} (kJ/m ³)	H _{CJ} (kA/m)	B _r (T)
380이하	83.7	744	0.79
39초과~53	87.2	752	0.79
53초과~75	94.2	739	0.82
75초과~106	108.3	748	0.84
106초과~125	111.5	754	0.86
125초과~150	116.8	741	0.90
150초과~180	115.7	750	0.88
180초과~212	113.4	763	0.85
212초과~250	110.1	755	0.87
250초과	112.9	752	0.88

[표 3]

입도 (μm)	NCP-0			
	질량%	(BH) _{max} (kJ/m ³)	H _{CJ} (kA/m)	Br (T)
380이하	9.36	104.5	854.66	0.830
38초과~53	6.83	104.77	844.00	0.829
53초과~75	12.34	107.16	853.39	0.831
75초과~106	19.76	110.67	859.75	0.837
106초과~125	12.23	112.64	866.12	0.845
125초과~150	15.24	111.63	864.21	0.843
150초과~180	9.42	105.64	896.30	0.820
180초과~212	8.89	107.61	849.41	0.831
212초과~250	4.27	99.67	851.16	0.814
250초과	1.65	88.44	844.64	0.800

이와 같이, Ti함유 나노컴포지트 자분은 종래의 금랭자석분말과 동등 이상의 자기특성을 구비하고 있어서, 종래의 금랭자석분말(예를 들면 MQ분) 대신에 희토류계 본드자석용 컴파운드의 자분으로 이용할 수 있다. 더욱이 Ti함유 나노컴포지트 자분을 이용하면, 상술한 바와 같은 여러가지 우수한 특성을 가지는 컴파운드를 얻을 수 있다. 물론 본드자석용 자분을 Ti 함유 나노컴포지트 자분만으로 구성하여도 좋지만 예를 들면 상술한 MQ분 가운데 입경이 53 μm 이하의 분말입자를 Ti함유 나노컴포지트 자분으로 치환하는 것에 의해서도 큰 효과를 얻을 수 있다.

이하에서, 53 μm 이하 및 38 μm 이하의 미세입자를 혼합하는 것에 의하여 충진성이 개선되어 있는 효과를 실험결과를 예시하면서 설명한다.

우선 표 4에 도시한 바와 같은 여러종류의 입도분포를 구비하고 있는 나노컴포지트 자분의 시료 NCP-1에서 NCP-5를 제조하였다. 그리고 NCP-1의 자분은 0.5mmΦ의 스크린을 이용하여 파워밀로 분쇄하는 것에 의하여 제조하고, 다른 NCP-2~NCP-5의 자분은, 상술한 펀밀장치를 이용하여 각각의 회전수를 3000rpm, 4000rpm, 5000rpm 및 8000rpm으로 하는 것에 의하여 제조하였다. 이들 자분시료 NCP-1에서 NCP-5를 텁텐서를 이용하여 텁밀도를 측정한 결과를 표 5에 보인다. 표 5에서는, 각각의 자분시료중에 포함된 입경이 53 μm 이하의 분말입자의 질량% 및 입경이 250 μm 초과의 분말입자의 질량%를 합하여 보이고 있다.

표 5에서 알 수 있는 바와 같이, 입경이 53 μm 이하의 입자를 10질량% 이상(엄밀하게는 9.5질량% 이상) 포함하는 시료 NCP-3~NCP-5는, 텁밀도가 4.2g/cm³ 이상으로 높고, 자분의 충진성이 우수한 것을 알 수 있다. 자분의 텁밀도로 평가되는 자분의 충진성은, 본드자석용의 컴파운드의 분말의 충진성과 상관되어 있고, 충진성이 높은 자분을 이용하여 제조되는 컴파운드 분말의 충진성도 높게 된다. 따라서 입경이 53 μm 이하의 나노컴포지트 자분을 10질량% 포함하는 자분을 이용하는 것에 의하여, 본드자석용 컴파운드의 분말의 충진성이나 유동성이 개선되고, 고품질의 성형체를 얻을 수 있다.

[표 4]

입도 (μm)	질량%				
	NCP-1	NCP-2	NCP-3	NCP-4	NCP-5
38이하	2.37	2.05	4.86	8.88	17.99
38초과~53	1.91	2.54	4.64	7.42	20.90
53초과~75	4.90	5.17	11.80	16.36	26.92
75초과~106	11.57	13.87	23.08	26.30	23.60
106초과~125	7.30	11.11	13.49	12.56	5.59
125초과~150	12.29	14.10	16.26	13.40	3.37
150초과~180	13.47	17.53	10.67	7.90	1.15
180초과~212	17.37	17.64	9.08	4.09	0.37
212초과~250	16.84	8.80	3.49	1.76	0.09
250초과~300	9.26	4.34	1.56	0.77	0.03
300초과	2.72	2.87	1.03	0.50	0.00

[표 5]

시료 No.	질량%		텅밀도 (g/cm ³)
	53 μm 이하	250 μm 초과	
NCP-1	4.30	12.00	4.01
NCP-2	4.59	7.21	4.12
NCP-3	9.50	2.59	4.28
NCP-4	16.30	1.27	4.25
NCP-5	38.90	0.00	4.33

더욱이 성형밀도를 향상하기 위해서는, 입경이 $38\mu\text{m}$ 이하의 분말입자를 포함하는 것이 바람직하다. 표 6에 도시한 입도분포를 구비하는 Ti함유 나노컴포지트 자분 NCP-11에서 NCP-16을 조제하고, 각각 2질량%의 에폭시 수지와 혼합하는 것에 의하여 컴파운드를 얻었다. 각각의 컴파운드를 이용하여 성형 압력 $980\text{MPa}(10\text{t}/\text{cm}^2)$ 으로 압축 성형하는 것에 의하여 본드자석 성형체를 얻었다. 각각의 본드자석 성형체의 밀도를, 각각의 컴파운드에 이용된 자분 중의 입경이 $38\mu\text{m}$ 이하의 분말입자의 함유율과 같이 도 10에 도시하였다.

[표 6]

입도 (μm)	질량%					
	NCP-11	NCP-12	NCP-13	NCP-14	NCP-15	NCP-16
38이하	2.1	4.9	9.4	11.6	15.0	18.0
38초과~53	2.5	4.6	6.8	11.0	23.2	20.9
53초과~75	5.2	11.8	12.3	14.4	26.0	26.9
75초과~106	13.9	23.1	19.8	20.3	22.4	23.6
106초과~125	11.1	13.5	12.2	13.5	6.1	5.6
125초과~150	14.1	16.3	15.2	10.4	2.9	3.4
150초과~180	17.5	10.7	9.4	9.0	2.2	1.2
180초과~212	17.6	9.1	8.9	6.9	1.7	0.4
212초과~250	8.8	3.5	4.3	2.1	0.5	0.1
250초과~300	4.3	1.6	1.7	0.8	0.1	0.0
300초과	2.9	1.0	0.0	0.1	0.0	0.0

도 10에서 알 수 있는 바와 같이, $38\mu\text{m}$ 이하의 분말입자의 함유율이 너무 높거나 낮아도 성형체의 밀도는 저하된다. 여러 가지 검토한 결과, 높은 성형체 밀도를 얻기 위해서는, 입경이 $38\mu\text{m}$ 이하의 분말입자를 약 8질량% 이상 포함하는 자분을 이용하는 것이 바람직하다. 단 입경이 $38\mu\text{m}$ 이하의 분말입자의 함유율이 약 16질량%를 초과하는 자분을 이용하면, 성형성이 저하되고 높은 밀도를 가지는 고품질의 성형체가 얻어지지 않음을 알 수 있다.

그리고 압축성형용의 컴파운드에 대하여, 자분의 입경과 성형성의 관계를 설명하지만, 사출 성형이나 압축 성형 등의 다른 성형용 컴파운드에 대해서도 동일하다고 할 수 있다.

[컴파운드 및 자석체의 제조방법의 설명]

상술한 Ti함유 나노컴포지트 자분을 포함하는 본드자석용 자분은, 수지 등의 결합제와 혼합되고, 본드자석용 컴파운드가 제조된다.

사출 성형용의 컴파운드는, 예를 들면 공지의 혼련장치(예를 들면 니더 또는 압출기)를 이용하여 자분과 열가소성수지를 혼련하는 것에 의하여 제조되었다. 또한 압축성형용의 컴파운드는, 예를 들면 용제로 희석한 열경화성 수지와 자분을 혼합하고, 용제를 제거하는 것에 의하여 제조되었다. 얻어진 자분과 수지의 혼합물을 필요에 따라서, 소정의 입도가 되도록 해쇄(解碎)되었다. 해쇄의 조건 등을 조정하는 것에 의하여 과립상으로 하여도 좋다. 또한 분쇄에 의하여 얻어진 분말재료를 조입(造粒)하여도 좋다.

자분의 내식성을 향상시키기 위하여, 자분의 표면에 미리 화성처리 등의 공지된 표면처리를 실시하여도 좋다. 더욱이 자분의 내식성이나 수지와의 친화성, 컴파운드의 성형성을 더욱 개선하기 위하여, 실란계, 티타네이트계, 알루미네이트계, 지르코네이트계 등의 각종의 커플링제를 사용하는 것이 바람직하다. 또한 콜로이덜실리카 등 세라믹스 초미세입자, 스테아린아연산이나 스테아린산 칼슘, 스테아린산아미드 등의 윤활제를 사용하는 것에 의하여, 혼련기나 성형기와 컴파운드와의 윤활성을 향상시킬 수 있고, 유동성을 더욱 향상시키는 것이 가능하기 때문에 바람직하다. 더욱이 열안정제, 난연제, 가소제 등을 사용하여도 좋다.

자석용 컴파운드는 여러가지의 성형방법으로 각종의 용도에 이용되기 때문에, 용도에 따라서 수지의 종류 및 자분의 배합비율이 적절하게 결정되어 있다. 수지로서는, 예를 들면 에폭시수지, 폐놀수지나 멜라민수지 등의 열경화성 수지나, 폴리아미드(나이론66, 나이론6, 나이론12 등)이나, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 폴리에스테르, 폴리페닐렌설파이드 등의 열가소성수지나, 고무나 에라스토머, 더욱이 이들의 변성체, 공중합체, 혼합물 등을 이용할 수 있다. 특히 지금까지 공업적 규모에서의 이용이 어려웠던 180°C 이상의 연화점을 가지는 나이론6이나 폴리페닐렌설파이드 등의 고융점수지를 이용한 컴파운드를 비교적 용이하게 제조할 수 있다.

더욱이 Ti함유 나노컴포지트 자분을 이용하는 것에 의하여, 성형성이나 유동성을 개선하는 것이 가능하기 때문에, 종래는 이용하는 것이 어려웠던 고점도의 수지를 이용할 수 있다. 더욱이 자분은 산화되기 어려워서, 융점 또는 연화점이 높은 종래는 사용 불가하였던 수지(예를 들면 폴리이미드나 액정폴리머 등 또는 여러가지 수지의 고분자량 그레이드 제품)을 이용하는 것이 가능하여서, 본드자석의 특성(내열성 등)을 개선하는 것이 가능하다.

또한 열경화성 수지를 이용하는 경우에 있어서도, 종래 보다 높은 온도에서 경화되는 수지를 이용할 수 있다. 더욱이 열경화성 수지와 열가소성수지를 혼합하여 이용하는 것도 가능하다. 예를 들면, F. Yamashita, "Applications of Rare-Earth Magnets to the Small motor industry", pp.100-111. Proceedings of the seventeenth international workshop, Rare Earth Magnets and Their Applications, August, 2002, Newark, Delaware, USA, Edited by G. C. Hadjipanayis and M. J. Bonder, Rinton Press(이하에서는 "문헌 야마시타"라고 칭함)에 기재되어 있는 바와 같이, 열경화성 수지(예를 들면 에폭시 수지)에 열가소성수지의 분말을 분산시킨 재료를 이용하는 것이 가능하다.

성형방법으로서는, 압축성형, 압연성형, 칼렌더성형, 압출성형 및 사출성형을 예시할 수 있다. 이들 성형법을 조합하는 것도 가능하다. 예를 들면 상기 문헌 야마시타에 기재되어 있는 바와 같이, 압축성형과 압연성형을 조합하여도 좋다.

이들 성형방법 가운데, 압축성형, 압연성형 및 압출성형은, 비교적 단순한 형상의 성형체 밖에 성형할 수 없지만, 성형시에 그다지 높은 유동성이 요구되지 않아서, 자석분말의 충진율을 높일 수 있다. 본 발명에 의한 컴파운드는, Ti함유 나노컴포지트 자분을 포함하여서, 종래 보다 더욱 높은(예를 들면 80%를 초과하는) 자분충진율을 실현하는 것이 가능하고, 최대 90% 정도까지 충진하는 것이 가능하다. 단, 충진율을 너무 높이면, 자분 끼리를 충분하게 결합하기 위한 수지가 부족하고, 본드자석의 기계적 강도의 저하나, 사용시의 자분의 탈락이 생길 우려가 있어서, 자분충진율은 85% 이하로 하는 것이 바람직하다. 또한 압축성형에 있어서는 본 발명의 컴파운드를 이용하는 것에 의하여, 성형체의 표면에 형성되는 공극(보이드)의 양을 감소시킬 수 있고, 필요에 따라서 표면에 형성되는 피막으로의 악영향, 예를 들면 핀볼의 생성을 억제할 수 있는 잇점이 얻어진다.

본 발명에 의하면, 유동성이 우수한 컴파운드를 제공할 수 있어서, 특히 사출 성형용 컴파운드로서 적절하게 이용될 수 있고, 종래의 급랭자석분말을 이용한 컴파운드에서는 성형이 곤란하였던 복잡한 형상의 성형체를 얻는 것이 가능하게 된다. 또한 종래보다 높은 충진율(예를 들면 65체적%을 초과한다)로 자석분말을 배합할 수 있어서, 자석체의 자기특성을 향상시킬 수 있다. 더욱이 본 발명의 컴파운드가 포함하는 Ti함유 나노컴포지트 자분은, 내산화성이 우수하기 때문에, 비교적 연화점이 높은 열가소성수지나 열가소성 에라스토머를 이용하고, 비교적 높은 온도에서 사출 성형을 수행하여도 자기특성이 저하되지 않는다. 그리고 용도에 따라서 수지 도장이나 도금 등에 의한 본드자석의 표면에 피막을 형성하는 것이 바람직하다.

또한 사출 성형에 한하지 않고, 압연성형이나 압축성형과 압연성형을 조합한 다단 성형을 이용하여 시트상 본드자석을 형성하는 경우에도, 본 발명에 의한 컴파운드는 우수한 유동성을 가지고 있어서, 상술한 잇점을 얻을 수 있다.

[본드자석의 응용예]

본 발명에 의한 본드자석용 컴파운드는 상술한 바와 같이 종래의 급랭자석분말(예를 들면 MQI사제의 제품명 MQP-B)을 이용한 컴파운드에 비하여, 우수한 충진성(성형성)을 가짐과 동시에, 내열성이 우수하고 더욱이 종래의 급랭자석분말을 이용한 본드자석과 동등 이상의 자기특성을 가지는 본드자석을 형성하는 것이 가능하여서, 여러가지 용도에 적절하게 이용될 수 있다.

도 11을 참조하면서 스텝핑모터에 응용한 예를 설명한다.

도 11은 영구자석 회전자형을 구비하는 스텝핑모터(100)의 구성을 모식적으로 도시한 분해사시도이다. 스텝핑모터(100)는, 로터(101)와, 로터(101)의 주변에 설계된 스테이터부(102)를 구비하고 있다. 로터(101)은, 외경 8mm의 외주면을 10

극으로 균등하게 착자된 본드자석을 구비하고 있다. 스테이터부(102)는 외부요크(102a 및 102b)와, 이들과 상호 후면 접합되어 있는 2개의 내부요크(103)과, 이들 사이에 수용된 여자코일(104a 및 104b)를 구비하고 있다. 이러한 스텝핑모터(100)는 1펄스 전류에 대응하는 여자코일(104a 및 104b)의 여자력에 의하여 1스텝각만큼 로터(101)가 변위하는 동작을 수행하는, 소위 PM형 펄스모터이다.

로터(101)가 구비하는 본드자석은, 상술한 본 발명에 의한 충진성(성형성)이 우수한 컴파운드를 이용하여 형성되어 있고, 종래의 급랭자석분말을 이용한 본드자석과 동등 이상의 자기특성을 가짐과 동시에, 기계적 특성이 우수하고, 흡결 등이 발생할 우려가 없고, 신뢰성이 우수하다. 또한 내열성도 우수하다.

이와 같은 본 발명에 의한 컴파운드를 이용하여 형성되는 본드자석을 구비하는 스텝핑모터는, 소성·고성능이면서 더욱이 신뢰성이 우수하고, 프린터나 디스크드라이브 장치 등의 OA기기나 카메라 또는 비디오 등의 AV기기 등에 적절하게 이용될 수 있다.

로터(101)는, 여러가지 방법으로 제조될 수 있다. 예를 들면 열경화성 수지를 이용한 컴파운드를 압축 성형하는 것에 의하여 형성되어도 좋고, 열가소성수지를 이용한 컴파운드를 사출 성형 또는 압출 성형하는 것에 의하여 형성되어도 좋다. 이하, 도 12를 참조하면서, 로터(101)의 제조방법의 일례를 설명한다.

예를 들어, 열경화성 수지를 결합제로 하는 컴파운드를 이용하는 경우, 도 12의 (a)~(c)를 참조하면서 설명하는 바와 같은 성형방법을 채용하는 것에 의하여, 도 12의 (d)에 도시한 자석 일체 성형형의 로터(200)를 제조할 수 있다.

도 12의 (d)에 도시한 로터(200)는, 로터축(205)과, 그 주변에 설치되는 요크(208)와, 본드자석(210)을 구비하고 있다. 본드자석(210)은, 요크(208)의 표면(212)에 접착되어 있다.

로터(200)는, 도 12의 (a)에서 (c)에 도시한 공정으로 제조된다.

우선, 도 12의 (a)에 도시한 바와 같이, 분말상의 컴파운드(201)을 수용한 피더박스(203)을 금형(204)의 상면에 요동시키면서 컴파운드(201)를 캐비티(202) 내에 충진한다. 금형(204)에는, 로터축(205)가 그 중앙에 압입된 요크(20)가 세트되어 있고, 로터축(205)를 덮도록 보조부재(207)가 설치되어 있다. 금형(204)와 이들 사이의 캐비티(202)가 형성되어 있다.

다음에, 예를 들면 도 12의 (b)에 도시한 바와 같이, 상부패치(209)를 통하여, 컴파운드(201)을 압축성형하는 것에 의하여, 요크(208)와 컴파운드(201)의 성형체를 물리적으로 결합시킨다.

다음에 도 12의 (c)에 도시한 바와 같이, 로터성형체를 금형(204)에서 취출한다. 보조부재(207)는, 로터축(205) 및 요크(208)에서 간단하게 분리되고, 로터축(205) 및 요크(208), 본드자석(210)은 일체화되어 있다. 단, 이러한 상태에서는, 본드자석(210)은 컴파운드의 분말성형체이고, 컴파운드에 포함되어 있는 열경화성수지는 미경화상태이다.

다음에, 본드자석(210)을 경화하기 위한, 및 요크(208)과 본드자석(210)과의 계면(212)에 있어서의 접합을 강화하기 위하여, 컴파운드를 소정의 온도에서 경화시킨다. 경화온도 및 경화시간은 이용되는 수지에 따라서 적절하게 설정된다.

본 발명에 의한 컴파운드는, 내열성이 우수한 자분을 포함하고 있어서, 종래보다 높은 경화온도에서 적절하게 경화되는 컴파운드라고 할 수 있다. 따라서 종래보다 내열성, 기계특성 및 접착강도가 우수한 본드자석(210)을 형성할 수 있다. 더욱이 본 발명에 의한 컴파운드는, 자분자체가 내식성이 우수하기 때문에, 열경화처리를 대기중에서 수행하여도 자석특성의 열화는 극히 작다. 따라서 열경화처리를 불활성 분위기에서 수행할 필요가 없어서, 공정비용을 삼감할 수 있다.

상술한 성형방법에 의하면, 링형상의 본드자석(210)을 성형하면서, 동시에 요크(208) 및 로터축(205)과 본드자석(210)을 일체로 성형할 수 있어서, 로터(200)를 높은 생산성으로 제조할 수 있다.

그리고 금형(204)에서 성형체를 취출하고 나서 경화되는 예를 설명하였지만, 금형(204)에 가열기구를 설치하여, 금형(204) 내에서 경화하여도 좋고, 가압한 상태로 경화하여도 좋다. 더욱이 압축성형에 한하지 않고, 사출 성형에 의한 본드자석 일체성형형 로터를 형성하는 것도 가능하다.

또한 본 발명에 의한 컴파운드는, 종래의 급랭자석분말을 이용한 컴파운드에 비하여 높은 충진성(성형성 및/또는 유동성)을 가지고 있어서, 작은 간극(예를 들면 2mm의 폭)에 확실하게 충진하는 것이 가능하다. 따라서 본 발명에 의한 컴파운드는, IPM(Interior Permanent Magnet)형 모터에 이용되는 자석매설형 로터(300)(도 13 참조)의 제조에 이용될 수 있다.

도 13에 도시한 자석매설형 로터(300)는, 철심(예를 들면 직경 80mm, 두께 50mm)(301)과, 철심(301)의 중심에 형성된 회전축 슬롯트(302)와, 철심(301)의 주변부에 형성된 복수개의 아크상 자석 슬롯트(304)를 구비하고 있다. 여기서는, 8개의 아크상 자석슬롯트(304)가 설계되어 있고, 각각의 슬롯트(304)는, 제1슬롯트(예를 들면 폭 3.5mm)(304a)와 제2슬롯트(예를 들면 폭 1.8mm)(304b)를 구비하는 2층구조로 되어 있다. 이들 슬롯트(304a 및 304b) 내에 본 발명에 의한 컴파운드를 충진하고, 본드자석을 형성한다. 로터(300)의 복수개의 자석 슬롯트(304)에 대향하도록 S극과 N극을 교호로 배치한 스테이터(미도시)와 조합하는 것에 의하여 IPM형 모터가 얻어진다.

본드자석의 성형은, 여러가지 방법으로 실행할 수 있다. 예를 들면 열경화성 수지를 포함하는 컴파운드를 이용하는 경우, 슬롯트 내 압축성형법(예를 들면 일본국 특허공개 소화 63-98108호 공보 참조)을 채용하는 것이 가능하다. 또한 열가소성 수지를 포함하는 컴파운드를 이용하는 경우에는, 압출 성형법이나 사출 성형법을 채용할 수 있다. 어떠한 성형방법을 채용하는 경우에 있어서도, 본 발명에 의한 컴파운드는 충진성이 우수하기 때문에, 슬롯트(304a 및 304b) 내에 확실하게 충진될 수 있고, 더욱이 기계특성이나 내열성이 우수함과 같이 종래와 동등 이상의 자기특성을 가지는 본드자석을 형성할 수 있다. 따라서 종래보다 고성능이고 고신뢰성의 소형 IPM형 모터를 제조할 수 있게 된다.

본 발명에 의한 컴파운드는, 도 14의 (a)에 도시한 바와 같이 각도센서(로터리엔코더)(400)가 구비하는 본드자석의 형성에 적절하게 이용될 수 있다.

도 14의 (a)에 도시한 로터리엔코더(411)는, 회전축(413)과, 회전축(413)에 연결되는 회전드럼(416)과, 회전드럼(416)의 외주면에 접합된 본드자석(415)를 구비하는 로터(414)와, 로터(414)의 외주면에 간격을 두고 배치되는 검출기(417)를 구비하고 있다. 검출기(417)는, 로터(414)에서의 자속의 변화를 검출할 수 있는 것이면, 특히 한정되지 않고, 예를 들면 불소자, 자기저항소자, 자기임피던스효과소자를 이용하는 것이 가능하다. 또한 회전축(413)은 모터(412)에 연결되어 있다. 검출기(417)는 도시 하지 않은 계측부에 접속되어 있다.

본 발명에 의한 컴파운드를 이용하여 형성된 본드자석(415)는, 예를 들면, 도 14의 (b)에 도시한 바와 같이 원주상의 것이고, 회전드럼(416)의 외주면을 따라 N극과 S극이 교호로 배치되어 있다. 본드자석(415)과 회전드럼(416)의 접합은, 예를 들면 접착제 등에 의하여 수행될 수 있다. 회전드럼(416)은, 예를 들면 금속재료를 이용하여 형성되고, 자성재료가 아니어도 좋다.

이러한 로터리엔코더(400)는 이하와 같이 동작한다. 모터(412)의 회전축(413)이 회전하면, 그 회전에 따라서 로터(414)가 회전한다. 이때 로터(414)의 외주면에 배치되어 있는 본드자석(415)이 검출기(417)에 형성되는 자속의 방향이, 로터(414)의 회전에 따라 변화한다. 검출기(417)는, 이러한 자속의 방향의 변화에 상당하는 출력신호(전압의 변화량 또는 전류의 변화량 등)을 생성하고, 계측부(도시 생략)로 출력한다. 이와 같이 하여 모터(412)의 회전량(각도)가 계측된다.

본 발명에 의한 컴파운드는, 충진성(성형성, 유동성)이 우수하고, 종래와 동등 이상의 자기특성을 구비하고, 더욱이 종래보다 기계특성이나 내열성이 우수한 본드자석을 형성하는 것이 가능하여서, 소형이고 고성능이며 신뢰성이 높은 각도센서를 제조하는 것이 가능하게 된다. 그리고 로터리엔코더용의 자석으로서는, 도 14와 같이 자석을 배치하는 대신에, 회전드럼(416)의 외측에 다극착자한 링자석을 조립하여도 좋다는 것은 물론이다.

더욱이 본 발명에 의한 컴파운드는, 도 15 (a) 및 (b)를 참조하면서 설명하는 자리를 이용 본드자석의 성형에 이용될 수 있다.

도 15의 (a)는, 전자사진용의 프로세스카트리지(501)의 구조를 모식적으로 도시한 단면도이다. 카트리지(501)는, 화살표 A 방향으로 회전구동되는 감광드럼(510)과, 감광드럼(510)을 대전하기 위한 대전롤러(502)와, 현상장치(511)와, 크리닝장치(512)를 일체로 구비하고 있다.

현상장치(511)는, 토너(513)을 수용하는 현상용기(509)를 구비하고, 현상용기(509)의 개구부에는 감광드럼(510)에 대향하도록 현상슬리브(506)가 회전 가능하게 배치되어 있다. 또한 현상장치(511)는 탄성 블레이드(514)를 구비하고 있고, 탄성블레이드(514)는 현상 슬리브(506)에 당접하고, 현상 슬리브(506)에 의하여 반송되는 토너(513)의 충두께를 규제한다.

도 15의 (b)는 프로세스카트리지(501)가 구비하는 현상장치(511)의 구성을 모식적으로 도시한 단면도이다.

현상 슬리브(506)은 비자성재료로 형성되어 있고, 베어링을 통하여 현상용기(509)에 회전 가능하게 지지되고 있다. 현상 슬리브(예를 들면 직경 10mm)(506) 내에는, 자리를 러(예를 들면 직경 8.5mm)(507)가 배치되어 있다. 자리를 러(507)의

축부(507a)에는 절취부(507a-1)가 형성되어 있고, 절취부(507a-1)가 현상용기(509)에 계합하는 것에 의하여 자기롤러(507)가 고정되어 있다. 자기롤러(507)는, 감광드럼(510)과 대향하는 위치에 현상극(S1)을 구비하고, 그 외의 위치에는 S2극, N1극 및 N2극을 구비하고 있다.

자석(508)은 현상슬리브(506)을 포위하도록 배치되어 있고, 현상슬리브(506)와의 간극(g)에 자기커튼을 형성하고, 이러한 자기커튼에 의하여 간극내에 토너를 유지하는 것에 의하여 토너의 누설을 방지하고 있다.

자기롤러(507)은 본 발명에 의한 컴파운드를 이용하여 형성되어 있어서, 종래의 자석과 동등 이상의 자기특성을 가지고, 더욱이 기계특성이나 내열성이 우수하다. 따라서 자기롤러(507)이나 현상슬리브(506)를 종래 보다 더욱 소형화하는 거이 가능함과 동시에, 성능을 향상시킬 수 있다. 본 발명에 의한 컴파운드를 이용하여 형성되는 자기롤러는, 복사기나 레이저 빔프린터 내의 현상장치 또는 현상 카트리지에도 적용 가능하다.

다음에는 본 발명의 실시예를 설명한다.

(실시예1~3, 비교예1)

〈자석분말의 제조〉

Nd:8.9원자%, B: 12.6원자%, Ti:3.0원자%, C:1.4원자%, Nb:1.0원자%, 나머지 Fe의 합금조성이 되도록 배합된 원료 5kg을 도가니에 투입한 후, 50kPa로 유지한 Ar분위기 중에서 고주파 유도가열에 의하여 합금용탕을 얻었다.

스트립캐스트법을 이용하여 얻어진 합금용탕에서 급랭합금을 제조하였다. 구체적으로는 용해로를 경사시키는 것에 의하여, 합금용탕을 슈트를 통하여, 롤러표면 원주속도 14m/초로 회전하는 순동제의 냉각롤러(직경 250mm) 상으로 직접 공급하고, 합금용탕을 급랭하였다. 그리고 롤러에 용탕을 공급하는 경우에는, 슈트 상에 용탕을 2조로 분류(分流)하고, 그 경우의 용탕의 공급속도는 용해로의 경사각을 조정하는 것에 의하여, 1조 마다 1.3kg/분으로 조정하였다.

얻어진 급랭합금에 대하여, 주편 100개의 두께를 마이크로메터로 측정한 결과, 급랭합금의 평균두께는 85 μm 로, 그 표준편차(δ)는 13 μm 이었다. 얻어진 급랭합금을 850 μm 이하로 분쇄한 후, 길이 약 500mm의 균열대를 가지는 후프벨트로를 이용하고, Ar기류하, 벨트 이송속도 100mm/분으로 780°C로 유지한 노내로 분말을 20g/분의 공급속도로 투입하는 것에 의하여 열처리를 실시하고 자분을 얻었다.

얻어진 자분의 결정구조를 분말 X선회절법을 이용하여 해석한 결과, 본 자분이 $\text{Ne}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상과 Fe_{23}B_6 상 및 $\alpha\text{-Fe}$ 상으로 구성되는 Ti함유 나노컴포지트 자분이라는 것을 확인 하였다.

다음에 얻어진 자분을 도 7의 (a) 및 (b)를 참조하면서 상술한 바와 같이, 펀디스크밀을 이용하여 분쇄하고, 표 7과 같은 입도분포를 가지는 자분을 얻었다. 그리고 입도분포는 분말 50g을 JISZ8801의 표준 채를 이용하여 분급하고, 각각의 입도의 분말질량에서 구하였다.

[표 7]

입도 (μm)	질량%
380이하	10.40
38초과~53	22.74
53초과~75	27.47
75초과~106	30.17
106초과~125	8.39
125초과~150	0.55
150초과	0.28

얻어진 자분입자 100개에 대하여, 각 아스펙트비를 주사형 전자현미경에 의하여 구한 결과 전체 아스펙트비가 0.3 이상 1.0 이하의 입자이었다.

〈컴파운드의 제조〉

상기 Ti함유 나노컴포지트 자분(진밀도 7.5g/cm^3)과 분급에 의하여 표 7과 동일한 입도분포로 한 시판중인 MQP-O분(진밀도 7.5g/cm^3)을 표 8에 보인 체적비율로 혼합한 것을 본드자석용 자분으로 하였다. 이러한 본드자석용 자분과 나이론 66(진밀도 1.1g/cm^3)를 예를 들면, 이축혼련기를 이용하여 혼련하고, 실시예1~3 및 비교예1의 희토류계 본드자석용 컴파운드를 얻었다. 얻어진 컴파운드의 진밀도 (5.0g/cm^3)에서 구해진 컴파운드 중의 자분의 체적비율(자분충진율)은 61% 이었다.

[표 8]

	Ti계 나노컴파운드 자분	MQP-O
실시예 1	100%	-
실시예 2	70%	30%
실시예 3	2%	98%
비교예 1	-	100%

실시예 및 비교예의 컴파운드에 대하여, 이하의 평가를 수행하였다.

(유동성의 평가)

실시예1~3 및 비교예1의 컴파운드에 대하여, 멜트인덱서를 이용하여, 멜트플로레이트(MFR)를 평가하였다. 평가조건은, 노즐의 직경을 2.095mm , 압축 하중을 5kgf/cm^2 으로 하고, 용융온도를 240°C , 260°C , 280°C 로 설정하였다. 그리고 MFR 값이 높을수록 컴파운드의 유동성이 우수하다는 것을 보인다. 결과를 표 9에 보인다.

(내산화성의 평가)

실시예1~3 및 비교예1의 컴파운드 각각 약 5g을 대기중에서 400°C 로 10분간 방치한 경우의 산화에 의한 질량증가(산화증가량)을 측정하였다. 그리고 산화증가량은, (방치후의 질량-방치전의 질량)/(방치전의 질량)을 백분율로 표시하는 것으로 한다. 산화증가량이 작을수록 컴파운드의 내산화성이 우수함을 보인다. 결과를 표 9에 같이 보인다.

[표 9]

	MFR 값(g/10분)			산화증가량(%)
	240°C	260°C	280°C	
실시예 1	136	220	366	0.152
실시예 2	150	255	350	0.180
실시예 3	114	190	320	0.254
비교예 1	67	115	190	0.261

(사출 성형체의 특성평가)

실시예1 및 비교예1의 컴파운드를 표 10에 보인 사출온도에서, 단면 2mmX10mm, 높이(깊이) 60mm의 캐비티로 사출 성형하고, 편평한 길이 형상을 가지는 본드자석을 얻었다. 그리고 이러한 캐비티 형상은 상술한 IPM모터의 로터의 슬롯트 형상을 모의한 것이다.

얻어진 본드자석을 캐비티의 깊이 방향으로 3등분으로 절단하고, 2mm×10mm×20mm의 자석片面을 얻었다. 이를 3개의 자석片面을 사출 성형의 게이트에 가까운 편에서 A,B, 및 C라고 각각 칭한다. 이를 자석片面을 단면(2mm의 변)으로 평행하게 3.2MA/m 이상의 펠스자계를 인가하는 것에 의하여 착자한 후, 각각의 자기특성을 BH트레이서를 이용하여 측정하였다. 얻어진 결과를 표 11에 보인다.

[표 10]

	사출온도 (°C)	자석片面	B_r (T)	H_{CJ} (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m³)
실시예 1	260	A	0.500	994.2	49.4
		B	0.496	994.0	48.4
		C	0.497	997.5	48.9
	350	A	0.495	989.7	47.0
		B	0.493	990.3	47.1
		C	0.496	990.4	47.5
비교예 1	260	A	0.481	987.2	47.2
		B	0.472	992.6	42.8
		C	0.465	989.9	40.3
	350	A	0.433	993.1	40.7
		B	0.425	984.2	37.8
		C	0.414	988.8	35.1

표 9의 결과에서, Ti함유 나노컴포지트 자분을 2질량% 포함하는 실시예3의 컴파운드는, 종래의 MQP-O분만을 포함하는 비교예1의 컴파운드 보다 유동성이 개선되어 있다. 또한 Ti함유 나노컴포지트 자분의 분율을 70%로 하는 것에 의하여, 산화증가량이 0.2질량% 이하까지 저하하고, 내산화성이 개선되어 있다. 더욱이 240°C 및 260°C의 MFR값에 주목하면, 실시예2 컴파운드 값이 가장 높고, 비교적 낮은 온도에 있어서도 특히 우수한 유동성을 얻기 위해서는 Ti함유 나노컴포지트 자분의 분율을 70% 이하로 하는 것이 바람직함을 알았다.

표 10의 결과에서 알 수 있는 바와 같이, Ti함유 나노컴포지트 자분을 포함하는 실시예1의 컴파운드는 유동성 및 내산화성이 우수하기 때문에, 게이트에서의 위치에 위존하지 않고, 안정된 자기특성을 보이고 있다. 즉, 좁은 캐비티로의 사출 성형을 안정하게 수행하는 것이 가능함과 같이, 350°C에서 성형한 경우에도, 얻어진 본드자석의 산화에 의한 자기특성의 저하는 인정되지 않았다. 이와 같은 내산화성의 향상은, 본 발명에 이용되는 Ti함유 나노컴포지트 자분 그것의 내산화성에 더하여, 자분을 구성하는 각각의 입자가 수지에 의하여 충분히 피복된 것으로 하는 것이라고 생각된다.

한편, 비교예1의 컴파운드는, 표 9에 도시한 바와 같이, 유동성이 낮고, 또한 산화증가량도 0.26질량% 이상으로 많은 내산화성이 열화된다. 또한 표 10의 결과에서 알 수 있는 바와 같이 게이트에서 먼 것 것일수록 자기특성이 낮고, 캐비티에 충분히 컴파운드가 충진되지 않는다. 또한 사출 성형의 온도를 350°C로 하여 자석片面의 자기특성은 260°C에서 성형한 것 보다 명백하게 열화되어 있고, 자분의 산화에 의하여 자기특성이 저하되고 있음을 알았다.

(실시예4, 비교예2 및 3)

〈컴파운드의 제조〉

상술한 실시예 1~3에서 사용한 Ti계 나노컴포지트 자분(진밀도 $7.5\text{g}/\text{cm}^3$, 입도분포는 표 7 참조)만을 이용하여 실시예 4의 컴파운드를 제조하고, 시판중인 MQP-B분(MQI사 제품, 진밀도 $7.6\text{g}/\text{cm}^3$) 및 시판중인 MQP-O분(MQI사 제품, 진밀도 $7.5\text{g}/\text{cm}^3$)을 이용하고, 각각 비교예 2 및 3의 컴파운드를 제조하였다.

구체적으로는, 각각의 자분과, 얻어진 컴파운드에 대하여 2질량%의 에폭시 수지(진밀도 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$, 메틸에틸케톤으로 희석)을 혼합한 후, Ar분위기 중에서, 메틸에틸케톤을 증발시키면서 혼련하고, 실시예 4 및 비교예 2, 3의 희토류계 본드자석 용 컴파운드를 얻었다. 각각의 컴파운드의 진밀도($6.9\text{g}/\text{cm}^3$)에서 구해진 컴파운드 중의 희토류합금 분말의 체적비율은, 실시예 4 및 비교예 3의 컴파운드에서 90%, 비교예 2의 컴파운드에서 89% 이었다.

〈본드자석의 제작〉

실시예 4 및 비교예 2, 3의 컴파운드를 이용하여 직경 10mm × 높이 7mm 의 압축성형 본드자석을 얻었다. 자석의 밀도가 어느 정도 $5.9\text{g}/\text{cm}^3$ 이 되도록 성형압력을 조정하여 제작한 후, Ar 노즐 분위기 중, 150°C 에서 1시간 가열처리를 행한 것에 의해 제조하였다.

〈본드자석의 제조〉

실시예 4 및 비교예 2, 3의 컴파운드를 이용하여 제조한 본드자석의 내식성을 평가하였다. 구체적으로는 $3.2\text{MA}/\text{m}$ 이상의 펠스자계를 이용하여 착자한 본드자석(각 실시예, 비교예에서 $n=3$)를 80°C , 상대습도 90%의 고온고습하에 방치하고, 산화에 의한 질량증가율($\{(방치후의 질량 - 방치전의 질량) / 방치전의 중량\} \times 100$) 및 자속(ϕ_{open})의 변화율($\{\text{방치후의 자속} - \text{방치전의 자속}\} / (\text{방치전의 자속}) \times 100$)을 구하였다. 얻어진 결과(어느것의 데이터도 $n=3$ 의 평균)를 방치시간에 대하여 플로트한 그래프를 도 16 (a) 및 (b)에 보인다.

본 실험결과, 실시예 4에 도시한 바와 같이, 본 발명의 컴파운드를 이용한 본드자석은, MQP-B나 MQP-O로 대표되는 종래의 급랭합금 자석분말을 이용한 비교예 2 및 3의 컴파운드를 이용한 본드자석에 비하여, 고온고습하 방치에 의한 산화가 진행되기 어렵고, 더욱이 자기특성이 저하되기 어려움을 알 수 있다.

(실시예 5, 비교예 4)

〈자석분말의 제조〉

Nd:8.5원자%, B:11.0원자%, Ti:2.5원자%, C:1.0원자%, Co:2.0원자%, 나머지 Fe의 합금 조성이 되도록 배합한 원료 5kg을 용해로에 투입한 후, 50kPa로 유지한 Ar분위기 중에서 고주파 유도가열에 의하여 합금용탕을 얻었다.

스트립캐스트법을 이용하여 얻어진 합금용탕에서 급랭합금을 제조하였다. 구체적으로는, 용해로를 경사시키는 것에 의하여, 합금용탕을 슈트를 통하여 롤리표면속도 $15\text{m}/\text{초}$ 로 회전하는 순동제의 냉각롤러(직경 250mm) 상에 직접 공급하고, 합금용탕을 급랭하였다. 그리고 롤러에 용탕을 공급하는 경우에는, 슈트상에 용탕을 2조로 분류(分流)하고, 그 경우의 용탕의 공급속도는 용해로의 경사각을 조정하는 것에 의하여 1조 당 $1.3\text{kg}/\text{분}$ 으로 조정하였다.

얻어진 급랭합금에 대하여, 철편 100개의 두께를 마이크로메터로 측정한 결과, 급랭합금의 평균두께는 $85\mu\text{m}$ 로 그 표준편차(δ)는 $11\mu\text{m}$ 이었다. 얻어진 급랭합금을 $850\mu\text{m}$ 이하로 분쇄한 후, 길이 500mm 의 균열대를 구비하는 후프벨트로를 이용하고, Ar기류하, 벨트 이송속도 $100\text{mm}/\text{분}$ 으로 720°C 로 유지한 로내로 분말을 $20\text{g}/\text{분}$ 의 공급속도로 투입하는 것에 의하여 열처리를 수행하고, 자분을 얻었다.

얻어진 자분의 결정구조를 분말 X선 회절법을 이용하여 분석한 결과, 본 자분이 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상과 Fe_{23}B_6 상 및 $\alpha\text{-Fe}$ 상으로 구성되는 Ti함유 나노컴포지트 자분인 것을 확인하였다.

다음에, 얻어진 자분을 도 7을 참조하면서 상술한 바와 같이 핀디스크밀을 이용하여 분쇄하고, 표 11과 같은 입도분포를 가지는 자분을 얻었다. 그리고 입도분포는 분말 50g을 JISZ8801의 표준 채를 이용하여 분급하고, 각각의 입도의 분말질량에서 구하였다.

[표 11]

입도 (μm)	질량%
38이하	9.48
38초과~53	10.90
53초과~75	20.51
75초과~106	41.14
106초과~125	15.10
125초과~150	2.84
150초과	0.03

얻어진 자분입자 100개에 대하여, 그 아스펙트비를 주사형 전자현미경에 의하여 구한 결과, 전체 아스펙트비가 0.3 이상 1.0 이하의 입자이었다. 또한 진동시료형 자력계(VSM)을 이용하여 측정한 분말의 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 는 102kJ/m^3 이었다.

〈컴파운드의 제조〉

상기 Ti함유 나노컴포지트 자분(진밀도 7.5g/cm^3) 94질량%, 커플링제로서 티탄네이트계 커플링제(아지노모토 파인테크 노제의 KR-TTS) 0.75질량%, 윤활제로서 스테아린산아미드 0.5질량%, 열가소성수지로서 나이론(12) 수지분말(진밀도 1.1g/cm^3) 4.75질량%를 이용하여 실시예5의 컴파운드를 제조하였다. 구체적으로는 Ti함유 나노컴포지트 자분을 가열 교반하면서 커플링제를 분무하는 것에 의하여 커플링처리를 수행한 후, 윤활제 및 열가소성수지와 혼합하고, 연속 압출 혼련기를 이용하여 압출온도 170°C 에서 컴파운드를 제조하였다.

상기 Ti함유 나노컴포지트 자분 대신에 분급에 의하여 표 11과 동일한 입도분포로 하여 시판되는 MAP13-9분(진밀도 7.5g/cm^3 , $(\text{BH})_{\text{max}}$ 는 104kJ/m^3 (상기 Ti함유 나노컴포지트 자분과 동등))을 이용하고, 실시예5와 동일한 방법으로 제조한 컴파운드를 비교예4로 하였다.

실시예5 및 비교예4의 컴파운드를 이용하여 사출온도 250°C 에서 사출 성형을 수행하고, 직경 15mm, 높이 5mm의 본드자석을 제조하였다.

얻어진 본드자석에 대하여 3.2MA/m 이상의 펠스자계를 인가하는 것에 의하여 착자한 후, BH트레이서를 이용하여 자기 특성을 측정한 결과, 실시예5의 컴파운드에서 얻어진 자석의 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 는 50.5kJ/m^3 이라는 우수한 자기특성을 보였다. 한편 비교예4의 컴파운드에서 얻어지는 자석의 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 는 48.8kJ/m^3 이었다.

이상의 결과에서, 자석분말의 자기특성이 변함없는 실시예5와 비교예4의 컴파운드는, 동등의 자기특성을 가지는 분말을 사용하고 있음에도 불구하고, 최종적으로 얻어지는 본드자석의 특성에 차이가 있음을 알 수 있다. 또한 100kJ/m^3 과 비교적 낮은 $(\text{BH})_{\text{max}}$ 를 가지는 자분을 이용하여도, 커플링제와 윤활제를 컴파운드에 함유시키는 것에 의하여 50kJ/m^3 을 초과하는 우수한 자기특성을 가지는 사출 성형 본드자석을 용이하게 제조할 수 있음을 알 수 있다.

실시예5의 컴파운드가, 동등의 분말자기 특성을 가지는 자분을 이용하여 제조한 비교예4의 컴파운드 보다 우수한 자기특성의 본드자석이 얻어지는 것은, 실시예5에 사용되는 Ti함유 나노컴포지트 자분이, 비교예4에 사용되는 자분보다 혼련이나 사출 성형시에 생기는 자분의 산화가 본질적으로 생기기 어려운 조성 및 조직을 구비하고 있음과, 또한 비교예4에 사용되는 MQ분에는 혼련시에 자분이 더욱 분쇄되어 새로 생기는 면이 발생하는 것에 의하여 보다 산화가 진행됨에 대하여, 실

시 예5에 사용되는 Ti함유 나노컴포지트 자분에서는 혼련시의 유동성이 우수하기 때문에 분쇄가 생기기 어렵고, 더욱이 자분을 구성하는 각각의 입자가 수지에 의하여 보다 완전하게 회복되어 있기 때문에, 결과적으로 산화가 보다 억제되어 있는 것에 의한 것이라고 생각된다.

산업상 이용 가능성

본 발명에 의하면, 본드자석을 성형하는 경우의 가열에 의한 자기특성의 열화를 억제함과 동시에, 유동성 등의 성형성을 개선하고, 우수한 자기특성과 내식성을 가지는 희토류계 본드자석을 얻을 수 있는 희토류계 본드자석용 컴파운드가 제공된다.

본 발명에 의한 컴파운드는 유동성이 우수하기 때문에, 사출 성형용의 컴파운드로서 특히 적절하게 이용된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

희토류합금분말과 결합제를 포함하는 희토류계 본드자석용 컴파운드로서,

상기 희토류합금분말은, 조성식 $Fe_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$ 또는 $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z}Q_xR_yM_z$ (상기 두 개의 조성식 중에서 T는 Co 또는 Ni로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소, Q는 B 및 C로 구성되는 군에서 선택되는 원소이고 B를 반드시 포함하는 적어도 1종의 원소, R은 La 및 Ce를 실질적으로 포함하지 않는 1종 이상의 희토류원소, M는 Ti, Zr 및 Hf로 구성되는 군에서 선택되는 금속원소이고 Ti를 반드시 포함하는 적어도 1종의 금속원소, 조성비율 x,y,z 및 m이 각각 $10 < x \leq 20$ %, $6 \leq y \leq 10$ %, $0.1 \leq z \leq 12$ %, 및 $0 < m \leq 0.5$)로 표현되는 조성을 가지고, 더욱이 2종류 이상의 강자성 결정상을 함유하고, 경자성상의 평균결정입경이 10nm 이상 200nm 이하, 연자성상의 평균결정입경이 1nm 이상 100nm 이하의 범위내에 있고, 더욱이 상기 연자성상의 평균결정입경은 상기 경자성상의 평균결정입경 보다 작은 조직을 구비하는, Ti함유 나노컴포지트 자석분말입자를 2질량% 이상 포함하는 희토류계 본드자석용 컴파운드.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 연자성상은 상기 경자성상의 사이의 입계에 존재하는 희토류계 본드자석용 컴파운드.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 Ti함유 나노컴포지트 자석분말입자의 아스펙트비는 0.3 이상 1.0 이하의 범위 내에 있는 희토류계 본드자석용 컴파운드.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 희토류합금분말은, 입경이 $53\mu m$ 이하의 상기 Ti함유 나노컴포지트 자석분말을 10질량% 이상 포함하는 희토류계 본드자석용 컴파운드.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 희토류합금분말은, 입경이 $38\mu m$ 이하의 상기 Ti함유 나노컴포지트 자석분말입자를 8% 이상 포함하는 희토류계 본드자석용 컴파운드.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 희토류합금분말은, 상기 Ti함유 나노컴포지트 자석분말을 70질량% 이상 포함하는 희토류계 본드자석용 컴파운드.

청구항 7.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 희토류합금분말은, 상기 Ti함유 나노컴포지트 자석분말입자만으로 구성되는 희토류계 본드자석용 컴파운드.

청구항 8.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 희토류합금분말은, 300°C의 가열온도에서 대기중에 1시간 방치한 후의 산소함유율이 0.24질량% 미만인 희토류계 본드자석용 컴파운드.

청구항 9.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 대기중에 400°C에서 10분간 방치한 경우의 산화에 의한 질량증가가 0.26질량% 미만인 희토류계 본드자석용 컴파운드.

청구항 10.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 결합제는 열가소성 수지를 포함하는 희토류계 본드자석용 컴파운드.

청구항 11.

제10항에 있어서, 상기 열가소성수지의 연화점이 180°C 이상인 희토류계 본드자석용 컴파운드.

청구항 12.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 희토류합금분말을 상기 희토류합금분말과 상기 결합제와의 합계의 60질량%~99질량% 포함하는 희토류계 본드자석용 컴파운드.

청구항 13.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 희토류합금분말은, 60 μm 이상 300 μm 이하의 두께의 금랭합금을 분쇄하는 것에 의하여 제조되는 분말입자로 구성되는 희토류계 본드자석용 컴파운드.

청구항 14.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 희토류합금분말은, 스트립캐스트법을 이용하여 얻어지는 금랭합금을 분쇄하는 것에 의하여 제조되는 분말입자로 구성되는 희토류계 본드자석용 컴파운드.

청구항 15.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 희토류계 합금분말은, 애트마이즈법을 이용하여 얻어지는 급랭합금을 이용하여 제조되는 분말입자로 구성되는 희토류계 본드자석용 컴파운드.

청구항 16.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 커플링체를 더 포함하는 희토류계 본드자석용 컴파운드.

청구항 17.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 희토류계 본드자석용 컴파운드를 이용하여 제조되는 본드자석.

청구항 18.

제17항에 있어서, 사출성형에 의하여 제조되는 본드자석.

청구항 19.

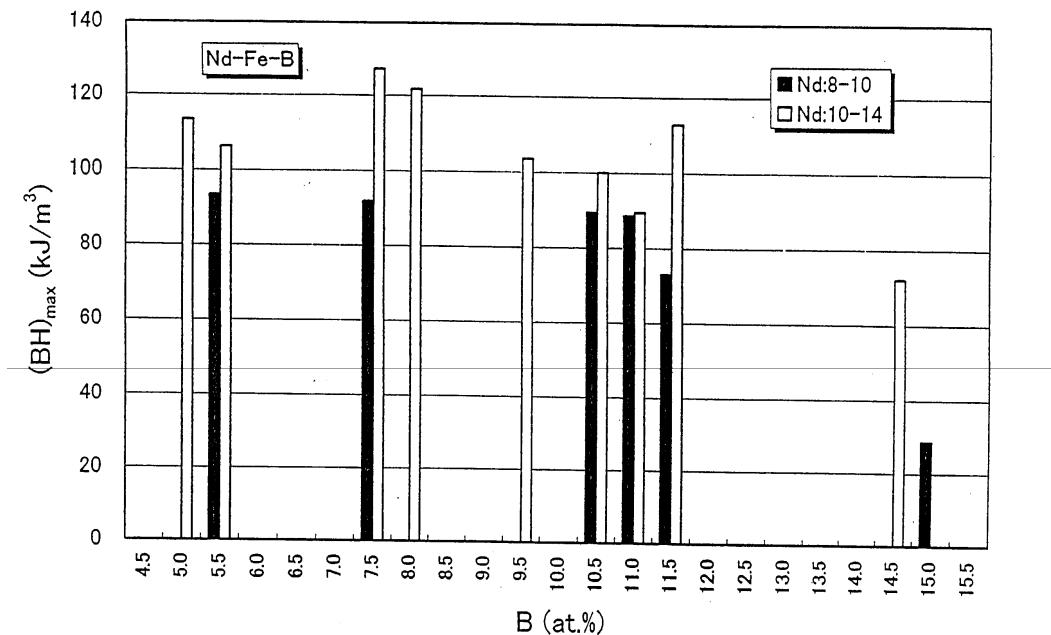
제18항에 있어서, 상기 희토류합금분말의 충진율이 60체적% 이상인 본드자석.

청구항 20.

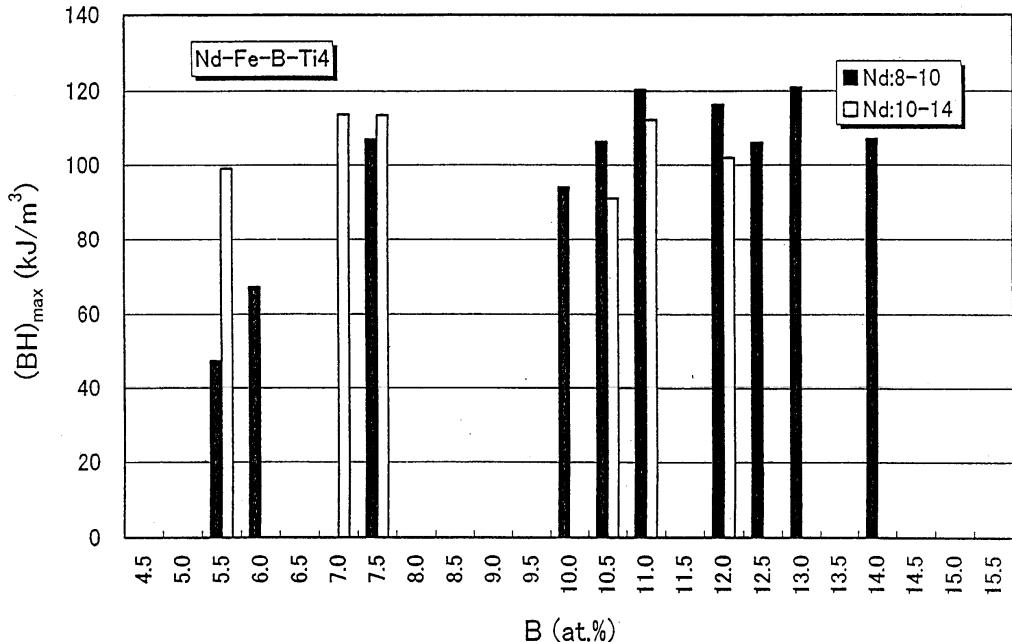
제17항에 기재된 본드자석을 구비하는 전기기기.

도면

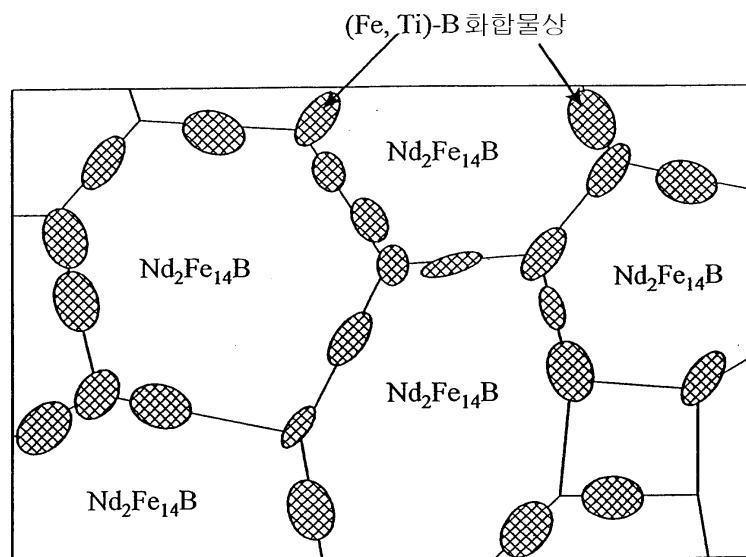
도면1



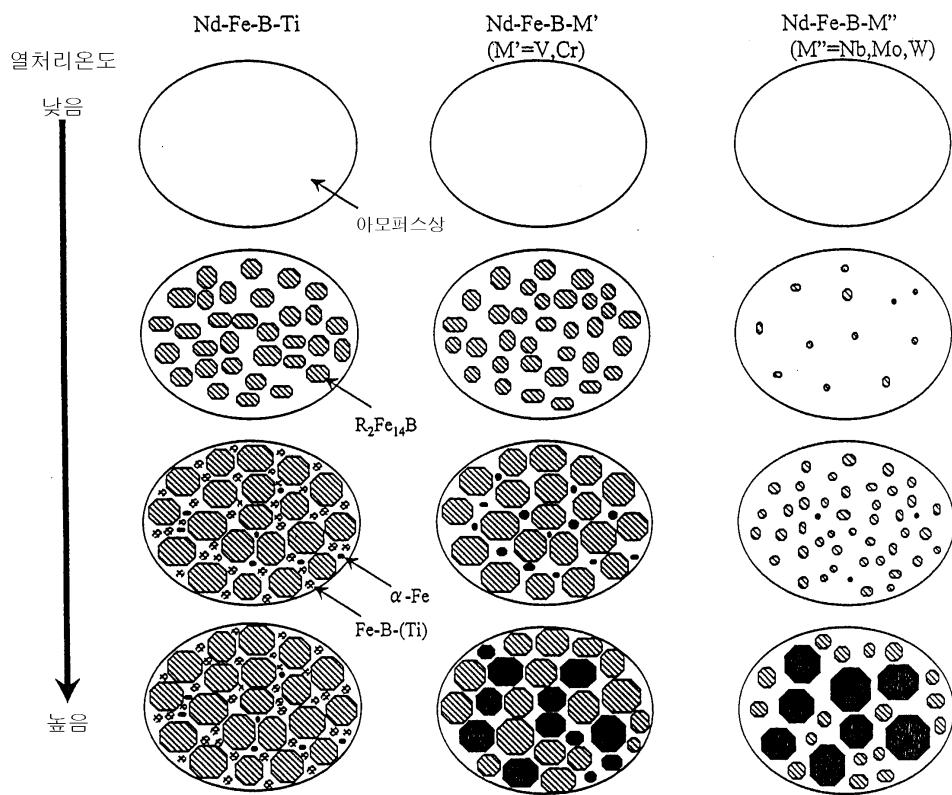
도면2



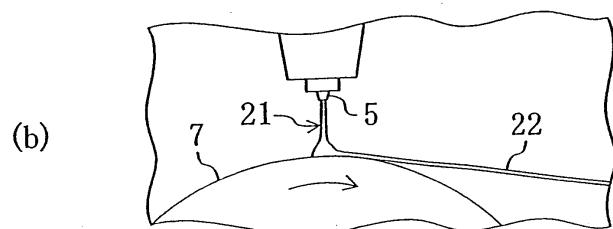
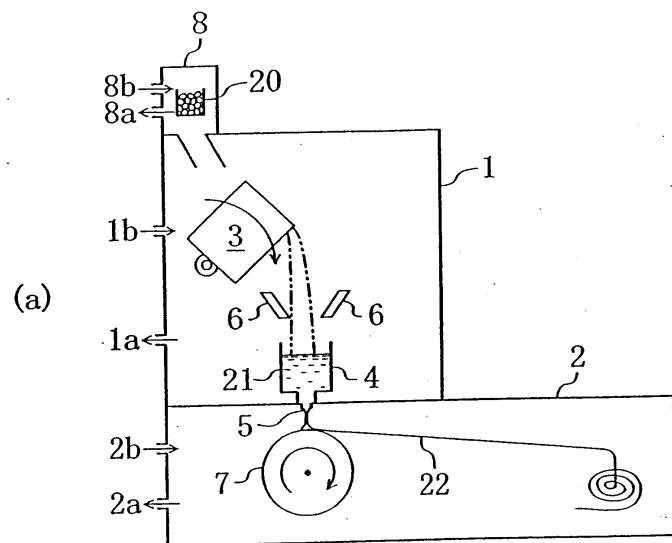
도면3



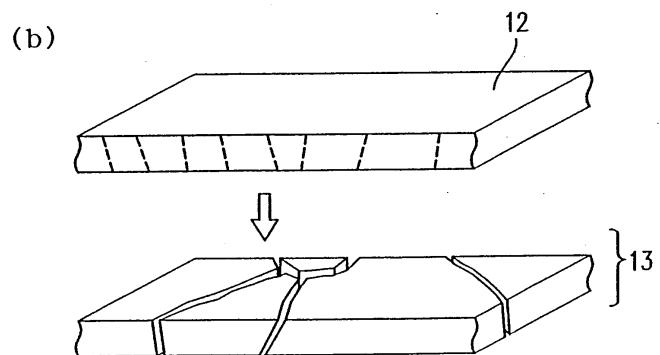
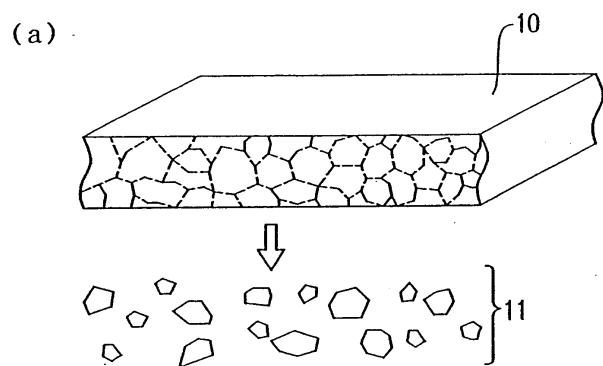
도면4



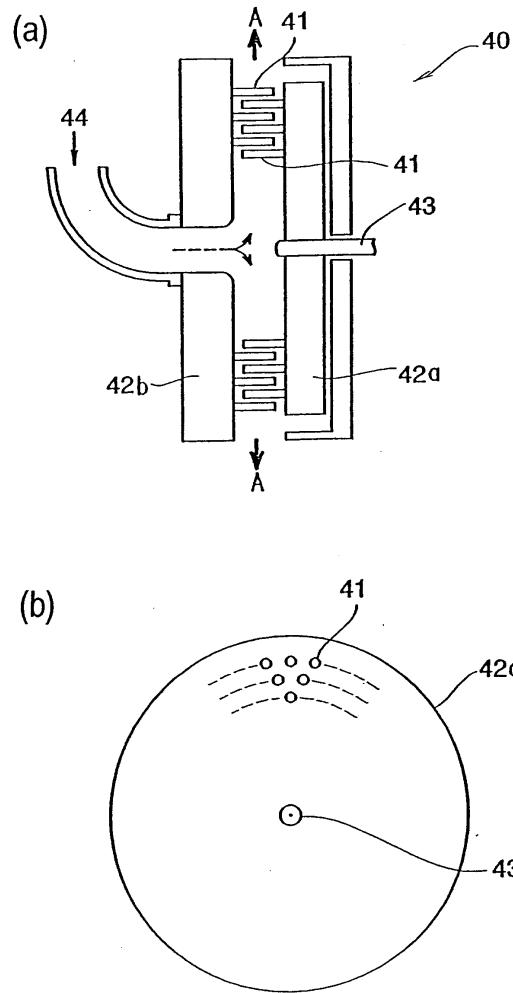
도면5



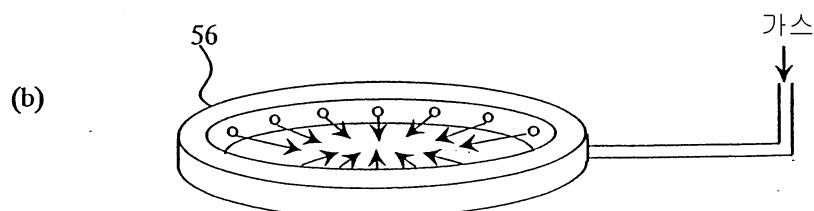
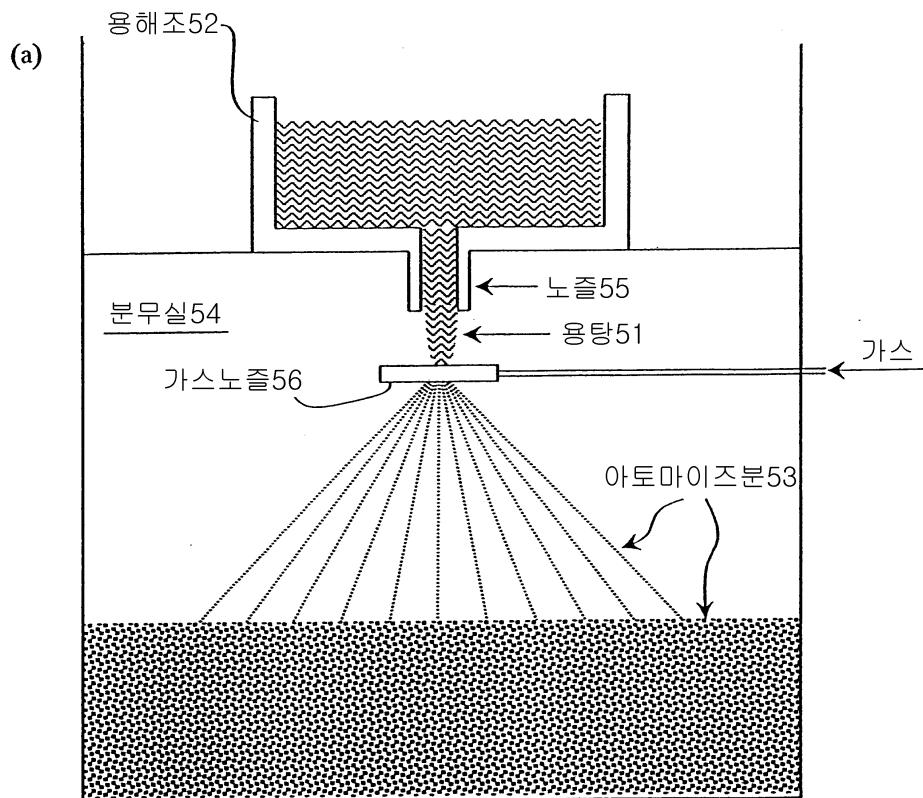
도면6



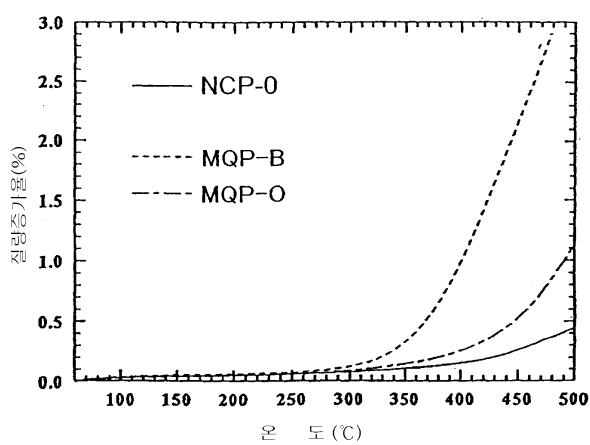
도면7



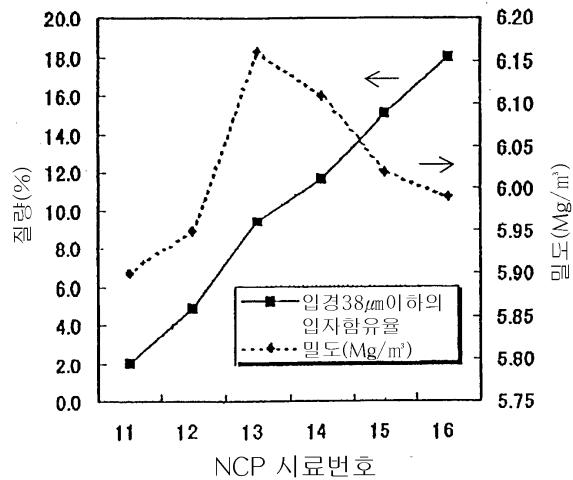
도면8



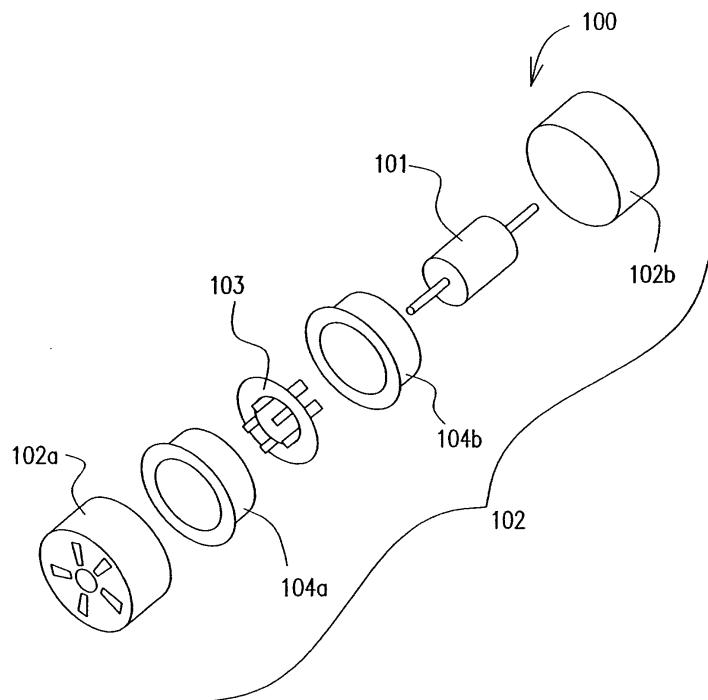
도면9



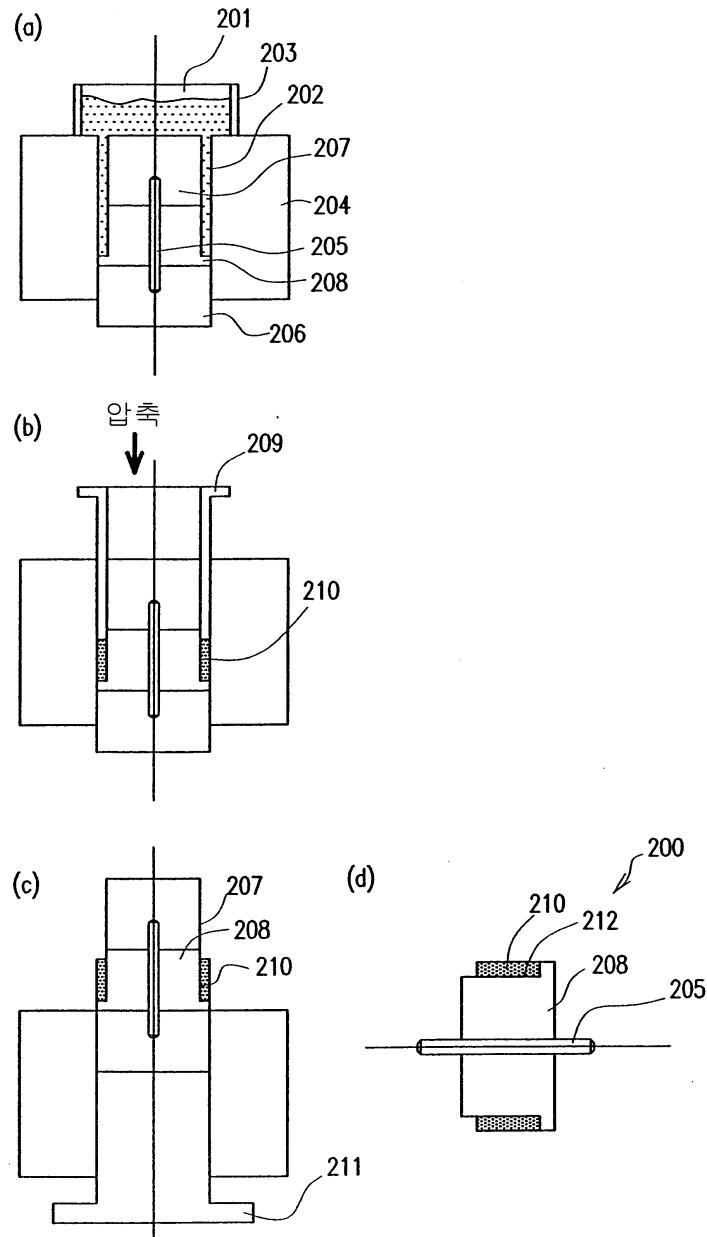
도면10



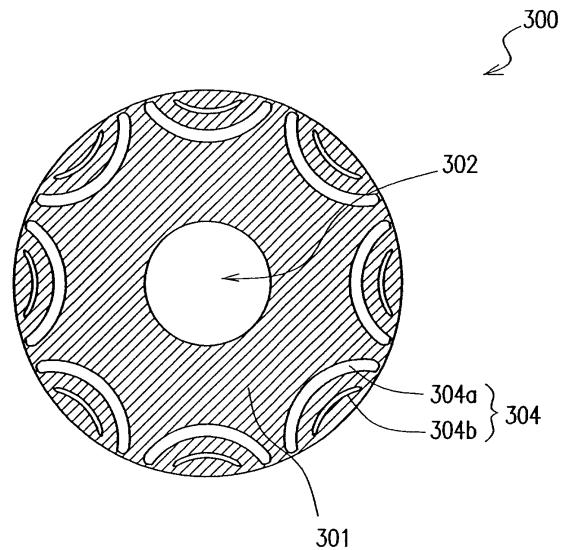
도면11



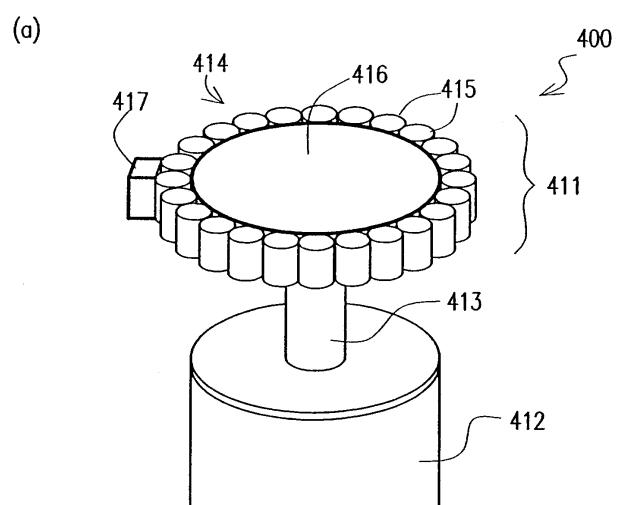
도면12



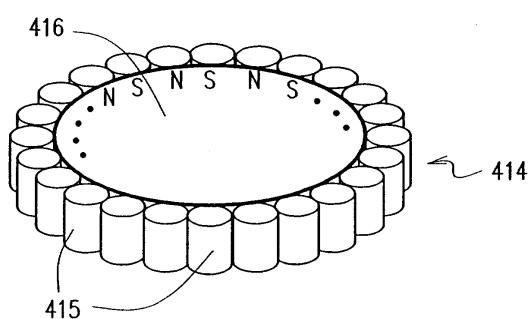
도면13



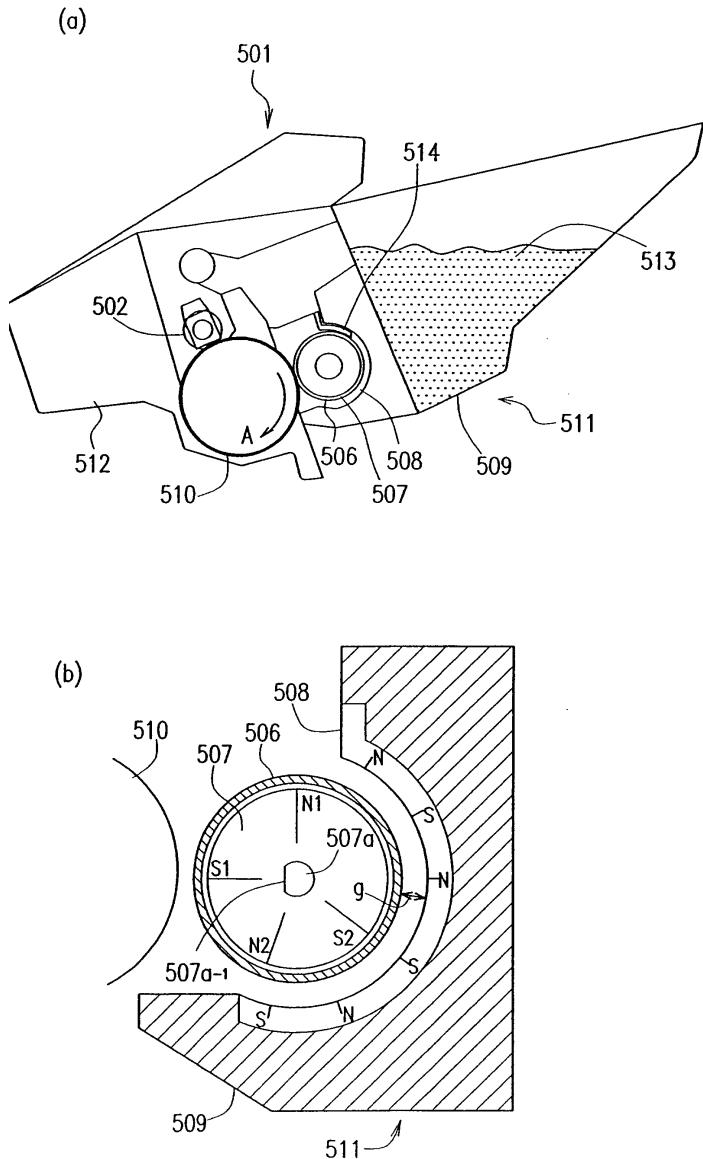
도면14



(b)

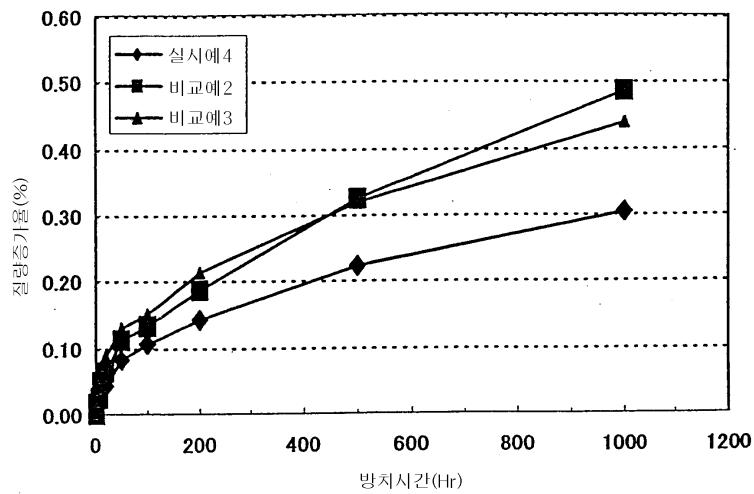


도면15



도면16

(a)



(b)

