(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0148256
(43) 공개일자 2024년10월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01F 41/02 (2006.01) *C22C 38/00* (2006.01)
H01F 1/057 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01F 41/0293 (2013.01)
C22C 38/005 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-0002042
(22) 출원일자 2024년01월05일
심사청구일자 2024년01월05일
(30) 우선권주장
1020230043715 2023년04월03일 대한민국(KR)
1020230074286 2023년06월09일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
김태훈
경상남도 창원시 성산구 가음정로67번길 57
이정구
경기도 성남시 분당구 백현로 265
이설미
경상남도 창원시 성산구 용지로111번길 8
(74) 대리인
특허법인 피씨알

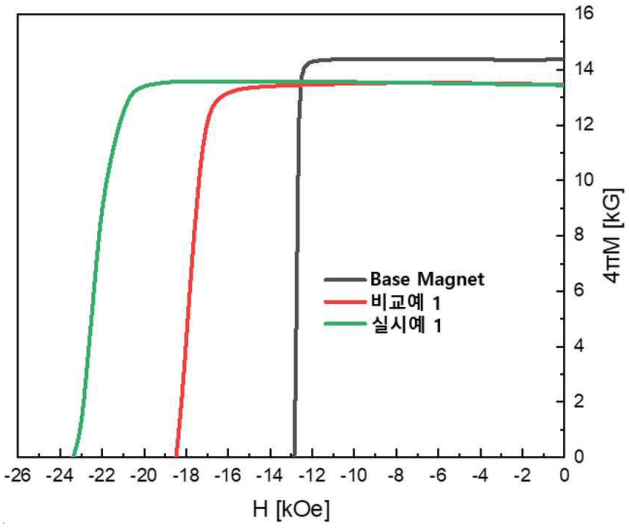
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **금속불화물 및 희토류 합금이 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석의 제조방법 및 이로부터 제조된 R-Fe-B계 영구자석**

(57) 요 약

본 발명은 금속불화물 및 희토류 합금이 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석의 제조방법에 관한 것으로, 값 비싼 중희토류 원소보다 저렴한 경희토류 원소를 포함하는 경희토류 합금을 입계확산하여 제조비용이 저렴할 수 있고, 상기 제조방법으로 제조된 R-Fe-B계 영구자석은 금속불화물 및 희토류 합금이 입계확산되어 우수한 보자력을 나타낼 수 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
H01F 1/057 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415185281
과제번호 20020409
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술기획평가원
연구사업명 나노융합혁신제품기술개발사업
연구과제명 나노조직제어로 개선된 260Wkg 이상 고출력 소형화 조향 모터 기술개발
과제수행기관명 대동모벨시스템(주)
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 미부여
과제번호 20022589
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 산업기술혁신사업
연구과제명 희토류 금속 정련 및 희토류 자석 국내 제조기술 개발
과제수행기관명 성림첨단사업(주)
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

R-Fe-B계 영구자석을 금속불화물로 입계확산하는 단계; 및

상기 금속불화물로 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석을 희토류 합금으로 입계확산하는 단계;를 포함하고,

상기 R은 Nd, Pr, Dy, Ce, La, Gd, Tb 또는 Y인 것인, 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속불화물은 TaF_5, TiF_4, MoF_5, MoF_6, WF_6, ZrF_4 및 NbF_5로부터 선택되는 하나 이상인 것인, 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속불화물을 입계확산하는 단계는 700 ℃ 내지 1100 ℃에서 0.5 시간 내지 10 시간 동안 열처리하는 것인, 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속불화물을 입계확산하는 단계 전에,

R-Fe-B계 영구자석에 금속불화물을 도포하는 단계; 및

상기 금속불화물이 도포된 R-Fe-B계 영구자석을 건조하는 단계;를 더 포함하는 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 금속불화물이 도포된 R-Fe-B계 영구자석을 건조하는 단계는 30 ℃ 내지 500 ℃에서 1 분 내지 120 분 동안 건조하는 것인, 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 희토류 합금은 Dy, Tb, La, Ce, Pr, Nd 및 Sm으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 희토류 합금은 Pr, Al, Cu 및 Ga을 포함하는 것인, 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 희토류 합금을 입계확산하는 단계는 700 ℃ 내지 1100 ℃에서 1 시간 내지 30 시간 동안 1차 열처리하고, 400 ℃ 내지 700 ℃에서 1 시간 내지 10 시간 동안 2차 열처리하는 것인, 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 금속불화물로 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석을 희토류 합금으로 입계확산하는 단계 전에,

상기 금속불화물로 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석에 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol) 및 에탄올을 도포하는 단계;

상기 폴리비닐알코올 및 에탄올이 도포된 R-Fe-B계 영구자석에 희토류 합금을 도포하는 단계; 및

상기 희토류 합금이 도포된 R-Fe-B계 영구자석을 건조하는 단계를 더 포함하는 것인, 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 희토류 합금이 도포된 R-Fe-B계 영구자석을 건조하는 단계는 30 ℃ 내지 500 ℃에서 1 분 내지 60 분 동안 건조하는 것인, 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석의 제조방법.

청구항 11

제1항의 제조방법으로 제조되고, 보자력이 15 kOe 내지 35 kOe인 것인, R-Fe-B계 영구자석.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 명세서는 2023년 04월 03일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2023-0043715호 및 2023년 06월 09일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2023-0074286호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 발명에 포함된다.

[0002] 본 발명은 금속불화물 및 희토류 합금이 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석의 제조방법 및 이로부터 제조된 R-Fe-B계 영구자석에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0004] Nd-Fe-B계 영구자석과 같은 R-Fe-B계 영구자석은 전자 정보, 자동차 공업, 의료 기기, 에너지, 교통 등 여러 분야에서 쓰인다. 특히 최근 경량, 소형화 추세에 맞춰서 공작 기기, 전자 정보기기, 가전용 전자 제품, 휴대 전화, 로봇용 모터, 풍력 발전기, 자동차용 소형 모터 및 구동 모터 등의 여러가지 제품에 사용되고 있다.

[0005] 이러한 영구자석에 대하여, 자기적 성능을 개선하기 위하여 후처리 방법 중 하나로 입계확산공정(Grain Boundary Diffusion Process)이 제안되고 있다. 입계확산공정은 영구자석의 계면상에서 화학 반응성이 매우 큰 점을 이용하여 영구자석의 표면에 중희토류 원소를 코팅한 후 열처리하는 방법이다. 이러한 입계확산공정은 중희토류 원소를 입계 주변, 즉 강자성 결정립 표면 부위에만 집중 분포하도록 하여 결정립이 자기이방성이 높은 층으로 둘러싸이는 코어-쉘 구조를 형성하도록 함으로써 높은 보자력을 얻을 수 있다.

[0006] 다만, 기존에 계면 확산법에서 사용하는 중희토류 원소는 가격이 매우 비싸다는 문제점이 있고, 가격이 저렴한 경희토류 원소를 사용하면 중희토류 원소를 사용할 때보다 보자력이 낮은 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 희토류 합금으로 입계확산 전에 금속불화물로 입계확산하여 우수한 보자력을 가지는 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0009] 다만, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 하기의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 측면에 따르면, R-Fe-B계 영구자석을 금속불화물로 입계확산하는 단계; 및 상기 금속불화물로 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석을 희토류 합금으로 입계확산하는 단계;를 포함하고, 상기 R은 Nd, Pr, Dy, Ce, La, Gd, Tb 또는 Y인 것인, 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석의 제조방법을 제공한다.

[0012] 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 상기 제조방법으로 제조되고, 보자력이 15 kOe 내지 35 kOe인 것인, R-Fe-B계 영구자석을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 일 실시상태에 따른 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석의 제조방법은 영구자석 내부의 결정립 성장(조대화)을 효과적으로 제한하고, Pr-쉘의 두께를 감소시키며, 상기 결정립 주변의 Pr 농도를 증가시켜 보자력 등의 자기적 특성이 향상된 영구자석을 제조할 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시상태에 따른 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석의 제조방법은 희토류 합금으로 값 비싼 중희토류 원소 대신 저렴한 경희토류 원소를 사용하여 제조비용이 저렴할 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시상태에 따른 제조방법으로 제조된 금속불화물 및 희토류 합금이 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석은 희토류 합금만 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석보다 우수한 보자력을 나타낼 수 있다.

[0017] 본 발명의 효과는 상술한 효과로 한정되는 것은 아니며, 언급되지 아니한 효과들은 본원 명세서로부터 당업자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 $Pr_{70}Cu_{15}Al_{10}Ga_5$ 합금의 융점을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 2는 금속불화물 및 희토류 합금이 입계확산된 영구자석(실시예 1), 희토류 합금이 입계확산된 영구자석(비교예 1) 및 입계확산 공정을 하지 않은 기본 자석(Base magnet)의 보자력 및 자속밀도를 측정한 결과를 나타낸 것

이다.

도 3은 금속불화물이 입계확산된 영구자석(비교예 2) 및 입계확산 공정을 하지 않은 기본 자석(Base magnet)의 보자력 및 자속밀도를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 실시예 1에서 제조된 영구자석의 표면으로부터 깊이에 따른 후방산란전자 SEM 이미지 및 Pr 원소맵핑 이미지를 나타낸 것이다.

도 5는 비교예 1에서 제조된 영구자석의 표면으로부터 깊이에 따른 후방산란전자 SEM 이미지 및 Pr 원소맵핑 이미지를 나타낸 것이다.

도 6은 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 영구자석의 표면으로부터 깊이에 따른 결정립의 입자 크기를 나타낸 것이다.

도 7은 실시예 1에서 제조된 영구자석의 150 ㎛ 깊이에서 고각 환형 암시야 TEM 이미지, 원소맵핑 이미지, Pr, Nd, Fe, Cu 및 Al의 농도 및 쉘의 두께를 나타낸 것이다.

도 8은 비교예 1에서 제조된 영구자석의 150 ㎛ 깊이에서 고각 환형 암시야 TEM 이미지, 원소맵핑 이미지, Pr, Nd, Fe, Cu 및 Al의 농도 및 쉘의 두께를 나타낸 것이다.

도 9는 실시예 1에서 제조된 영구자석의 1850 ㎛ 깊이에서 고각 환형 암시야 TEM 이미지, 원소맵핑 이미지, Pr, Nd, Fe, Cu 및 Al의 농도 및 쉘의 두께를 나타낸 것이다.

도 10은 비교예 1에서 제조된 영구자석의 1850 ㎛ 깊이에서 고각 환형 암시야 TEM 이미지, 원소맵핑 이미지, Pr, Nd, Fe, Cu 및 Al의 농도 및 쉘의 두께를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0021] 본원 명세서 전체에서, 단위 “중량부”는 각 성분간의 중량의 비율을 의미한다.

[0022] 본원 명세서 전체에서, 단위 “at%”는 각 성분간의 원소의 비율을 의미한다.

[0023] 본원 명세서 전체에서, “희토류 합금”은 희토류 금속을 하나 이상 포함하는 합금을 의미한다. 또한, “경희토류 합금”은 경희토류 금속을 하나 이상 포함하는 합금을 의미하고, “중희토류 합금”은 중희토류 금속을 하나 이상 포함하는 합금을 의미한다.

[0024] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0026] 본 발명의 일 실시상태는 R-Fe-B계 영구자석을 금속불화물로 입계확산하는 단계; 및 상기 금속불화물로 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석을 희토류 합금으로 입계확산하는 단계;를 포함하고, 상기 R은 Nd, Pr, Dy, Ce, La, Gd, Tb 또는 Y인 것인, 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석의 제조방법을 제공한다. 상기 금속불화물로 입계확산하는 단계를 통하여 R-Fe-B계 영구자석 내부의 결정립 성장(조대화)을 효과적으로 제한하고, Pr-쉘의 두께를 감소시키며, 상기 결정립 주변의 Pr 농도를 증가시켜 보자력 등의 자기적 특성을 향상시킬 수 있다. 따라서, 상기 제조방법으로 제조된 금속불화물 및 희토류 합금이 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석은 희토류 합금만 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석 및 입계확산되지 않은 R-Fe-B계 영구자석보다 보자력 등의 자기적 특성이 우수할 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 금속불화물은 TaF_5, TiF_4, MoF_5, MoF_6, WF_6, ZrF_4 및 NbF_5로부터 선택되는 하나 이상인 것일 수 있다. 전술한 금속 불화물로 입계확산을 수행함으로써, 영구자석 내부의 결정립 성장(조대화)을 효과적으로 제한하고, Pr-쉘의 두께를 감소시키며, 상기 결정립 주변의 Pr 농도를 증가시켜 보자력 등의 자기적 특성이 향상된 영구자석을 제조할 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, R-Fe-B계 영구자석을 금속불화물로 입계확산하는 단계는 상기 R-Fe-B계 영구자석 100 중량부에 대하여, 0.1 중량부 내지 5 중량부의 함량으로 금속불화물을 입계확산하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 금속불화물은 0.1 중량부 내지 5 중량부, 0.1 중량부 내지 3 중량부, 0.1 중량부 내지 1 중량부, 0.5 중량부 내지 5 중량부, 0.5 중량부 내지 4 중량부, 0.5 중량부 내지 2 중량부 또는 0.5 중량부 내지 1.5 중량부의 함량으로 입계확산되는 것일 수 있다. 전술한 함량 범위로 금속불화물을 입계확산하는 경우,

영구자석 내부의 결정립 성장(조대화)을 효과적으로 제한하고, Pr-쉘의 두께를 감소시키며, 상기 결정립 주변의 Pr 농도를 증가시켜 보자력 등의 자기적 특성이 향상된 영구자석을 제조할 수 있다. 반면, 입계확산하는 금속불화물의 함량이 전술한 함량 범위보다 적을 경우, 상기 금속불화물로 입계확산하는 효과가 미미할 수 있고, 입계확산하는 금속불화물의 함량이 전술한 함량 범위보다 많을 경우, 희토류 합금의 입계확산을 방해하여 입계확산된 영구자석의 자기적 특성이 저하될 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 금속불화물을 입계확산하는 단계는 700 ℃ 내지 1100 ℃에서 0.5 시간 내지 10 시간 동안 열처리하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 열처리 온도는 700 ℃ 내지 1100 ℃, 700 ℃ 내지 1050 ℃, 700 ℃ 내지 1000 ℃, 800 ℃ 내지 1100 ℃, 800 ℃ 내지 1050 ℃, 800 ℃ 내지 1000 ℃, 900 ℃ 내지 1100 ℃, 900 ℃ 내지 1050 ℃, 900 ℃ 내지 1000 ℃, 950 ℃ 내지 1100 ℃, 950 ℃ 내지 1050 ℃ 또는 950 ℃ 내지 1000 ℃일 수 있고, 상기 열처리 시간은 0.5 시간 내지 10 시간, 0.5 시간 내지 5 시간, 0.5 시간 내지 3 시간, 0.5 시간 내지 1 시간, 1 시간 내지 10 시간, 1 시간 내지 8 시간, 1 시간 내지 6 시간, 1 시간 내지 4 시간 또는 1 시간 내지 2 시간일 수 있다. 전술한 온도 및 시간 조건으로 열처리함으로써, 금속불화물을 효과적으로 입계확산 시킬 수 있고, 효과적으로 R-Fe-B계 영구자석 내부의 결정립 성장 제한하고, Pr-쉘의 두께를 감소시키며, 상기 결정립 주변의 Pr 농도를 증가시킬 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 금속불화물을 입계확산하는 단계 전에, R-Fe-B계 영구자석에 금속불화물을 도포하는 단계; 및 상기 금속불화물이 도포된 R-Fe-B계 영구자석을 건조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 금속불화물이 도포된 R-Fe-B계 영구자석을 건조하는 단계는 30 ℃ 내지 500 ℃에서 1 분 내지 120 분 동안 건조하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 건조 온도는 30 ℃ 내지 500 ℃, 30 ℃ 내지 250 ℃, 30 ℃ 내지 150 ℃, 30 ℃ 내지 100 ℃, 50 ℃ 내지 500 ℃, 50 ℃ 내지 300 ℃, 50 ℃ 내지 150 ℃, 50 ℃ 내지 100 ℃, 60 ℃ 내지 100 ℃ 또는 70 ℃ 내지 90 ℃이고, 상기 건조 온도는 1 분 내지 120 분, 1 분 내지 90 분, 1 분 내지 75 분, 1 분 내지 60 분, 10 분 내지 120 분, 10 분 내지 90 분, 10 분 내지 75 분, 10 분 내지 60 분, 30 분 내지 120 분, 30 분 내지 90 분, 30 분 내지 75 분, 30 분 내지 60 분, 45 분 내지 120 분, 45 분 내지 90 분, 45 분 내지 75 분 또는 45 분 내지 60 분일 수 있다. 전술한 온도 및 시간 조건으로 건조함으로써, 금속불화물을 효과적으로 건조시킬 수 있고, 금속불화물을 원활하게 입계확산 시킬 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 희토류 합금은 Dy(디스프로슘), Tb(터븀), La(란탄넘), Ce(세륨), Pr(프라세오디뮴), Nd(네오디뮴) 및 Sm(사마륨)으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 전술한 희토류 원소를 포함하는 희토류 합금이 입계확산된 영구자석은 입계확산되지 않은 기본 자석보다 보자력이 우수할 수 있다. 나아가, 상기 희토류 합금은 경희토 합금인 La, Ce, Pr, Nd 및 Sm으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다. 중희토류 원소(금속)보다 저렴한 전술한 경희토류 원소(금속)을 포함하는 경희토류 합금을 사용하여, 제조비용이 저렴할 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 희토류 합금은 Pr, Al(알루미늄), Cu(구리) 및 Ga(갈륨)을 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 Dy, Tb, La, Ce, Pr, Nd 및 Sm으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하고, Al, Cu 및 Ga를 더 포함할 수 있다. 상기 희토류 합금은 총 원소에 대하여 60 at% 내지 80 at%, 65 at% 내지 80 at%, 70 at% 내지 80 at%, 75 at% 내지 80 at%, 60 at% 내지 75 at%, 65 at% 내지 75 at%, 67.5 at% 내지 72.5 at% 또는 70 at%의 Pr을 포함할 수 있고, 희토류 합금 총 원소에 대하여 5 at% 내지 25 at%, 10 at% 내지 25 at%, 15 at% 내지 25 at%, 20 at% 내지 25 at%, 5 at% 내지 20 at%, 10 at% 내지 20 at%, 15 at% 내지 20 at%, 12.5 at% 내지 17.5 at% 또는 15 at%의 Cu를 포함할 수 있고, 희토류 합금 총 원소에 대하여 5 at% 내지 15 at%, 7.5 at% 내지 15 at%, 10 at% 내지 15 at%, 12.5 at% 내지 15 at%, 5 at% 내지 12.5 at%, 7.5 at% 내지 12.5 at%, 10 at% 내지 12.5 at% 또는 10 at%의 Al을 포함할 수 있고, 희토류 합금 총 원소에 대하여 0.1 at% 내지 10 at%, 0.5 at% 내지 10 at%, 1 at% 내지 10 at%, 3 at% 내지 10 at%, 5 at% 내지 10 at%, 7 at% 내지 10 at%, 0.1 at% 내지 8 at%, 0.5 at% 내지 8 at%, 1 at% 내지 8 at%, 2 at% 내지 8 at%, 4 at% 내지 6 at% 또는 5 at%의 Ga를 포함할 수 있다. 상기 희토류 합금이 전술함 범위의 Pr, Cu, Al 및 Ga의 함량을 포함할 경우, 순수한 Pr보다 융점을 낮출 수 있고, 이로 인하여 입계확산 효율을 향상시킬 수 있다.

[0034] 구체적으로, 도 1은 $Pr_{70}Cu_{15}Al_{10}Ga_5$ 합금의 융점을 측정한 결과를 나타낸 것으로, 순수한 Pr의 융점은 930 ℃이지만, $Pr_{70}Cu_{15}Al_{10}Ga_5$ 합금의 융점은 711 ℃로 순수한 Pr보다 융점이 낮은 것을 확인하였다.

[0035] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 금속불화물로 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석을 희토류 합금으로 입계확

산하는 단계는 상기 R-Fe-B계 영구자석 100 중량부에 대하여, 1 중량부 내지 20 중량부의 함량으로 희토류 합금을 입계확산하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 희토류 합금은 1 중량부 내지 20 중량부, 1 중량부 내지 15 중량부, 1 중량부 내지 10 중량부, 5 중량부 내지 15 중량부를 도포되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 희토류 합금의 도포량은 5 중량부 내지 15 중량부, 5 중량부 내지 13 중량부, 5 중량부 내지 10 중량부, 7 중량부 내지 15 중량부, 7 중량부 내지 12 중량부 또는 7 중량부 내지 9 중량부의 함량으로 입계확산되는 것일 수 있다. 전술한 함량으로 희토류 함금을 도포하고, 입계확산함으로써, 입계확산되지 않은 R-Fe-B계 영구자석(기본 자석)보다 보자력 등의 자기적 특성이 우수한 R-Fe-B계 영구자석을 제조할 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 희토류 합금을 입계확산하는 단계는 700 ℃ 내지 1100 ℃에서 1 시간 내지 30 시간 동안 1차 열처리하고, 400 ℃ 내지 700 ℃에서 1 시간 내지 10 시간 동안 2차 열처리하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 1차 열처리 온도는 700 ℃ 내지 1100 ℃, 700 ℃ 내지 1050 ℃, 700 ℃ 내지 1000 ℃, 800 ℃ 내지 1100 ℃, 800 ℃ 내지 1050 ℃, 800 ℃ 내지 1000 ℃, 900 ℃ 내지 1100 ℃, 900 ℃ 내지 1050 ℃, 900 ℃ 내지 1000 ℃, 950 ℃ 내지 1100 ℃, 950 ℃ 내지 1050 ℃ 또는 950 ℃ 내지 1000 ℃일 수 있고, 상기 1차 열처리 시간은 1 시간 내지 30 시간, 1 시간 내지 25 시간, 1 시간 내지 15 시간, 5 시간 내지 30 시간, 5 시간 내지 25 시간, 5 시간 내지 20 시간, 10 시간 내지 30 시간, 10 시간 내지 25 시간, 10 시간 내지 20 시간 또는 12 시간 내지 18 시간일 수 있다. 또한, 상기 2차 열처리 온도는 400 ℃ 내지 700 ℃, 400 ℃ 내지 650 ℃, 400 ℃ 내지 600 ℃, 450 ℃ 내지 700 ℃, 450 ℃ 내지 650 ℃, 450 ℃ 내지 600 ℃, 500 ℃ 내지 700 ℃, 500 ℃ 내지 650 ℃ 또는 500 ℃ 내지 600 ℃일 수 있고, 상기 2차 열처리 시간은 1 시간 내지 10 시간, 1 시간 내지 8 시간, 1 시간 내지 5 시간, 1 시간 내지 3 시간, 1 시간 내지 2 시간, 2 시간 내지 10 시간, 2 시간 내지 6 시간 또는 2 시간 내지 4 시간일 수 있다. 전술한 온도 및 시간 조건으로 1차 열처리함으로써, 입계확산물질이 용융되어 R-Fe-B계 영구자석의 내부로 입계확산이 원활하게 이루어 질 수 있다. 또한, 전술한 온도 및 시간 조건으로 2차 열처리함으로써, 입계확산된 희토류, Cu, Al, Ga 등과 같은 원소들에 의하여 R-Fe-B계 영구자석 내부에 R-rich 상이 증가할 수 있고, R-Fe-B계 영구자석의 보자력이 향상될 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 금속불화물로 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석을 희토류 합금으로 입계확산하는 단계 전에, 상기 금속불화물로 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석에 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol) 및 에탄올을 도포하는 단계; 상기 폴리비닐알코올 및 에탄올이 도포된 R-Fe-B계 영구자석에 희토류 합금을 도포하는 단계; 및 상기 희토류 합금이 도포된 R-Fe-B계 영구자석을 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 폴리비닐알코올이 접착제 역할을 하여 희토류 합금을 용이하게 도포할 수 있고, 원활하게 입계확산 시킬 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 희토류 합금이 도포된 R-Fe-B계 영구자석을 건조하는 단계는 30 ℃ 내지 500 ℃에서 1 분 내지 60 분 동안 건조하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 건조 온도는 30 ℃ 내지 500 ℃, 30 ℃ 내지 250 ℃, 30 ℃ 내지 150 ℃, 30 ℃ 내지 100 ℃, 50 ℃ 내지 500 ℃, 50 ℃ 내지 300 ℃, 50 ℃ 내지 150 ℃, 50 ℃ 내지 100 ℃, 60 ℃ 내지 100 ℃ 또는 70 ℃ 내지 90 ℃이고, 상기 건조 온도는 1 분 내지 60 분, 1 분 내지 40 분, 1 분 내지 20 분, 1 분 내지 10 분, 5 분 내지 60 분, 5 분 내지 30 분, 5 분 내지 20 분 또는 5 분 내지 15 분일 수 있다. 전술한 온도 및 시간 조건으로 건조함으로써, 상기 폴리비닐알코올 및 에탄올을 효과적으로 건조시킬 수 있고, 입계확산물질을 원활하게 입계확산 시킬 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시상태는 상기 제조방법으로 제조되고, 보자력이 15 kOe 내지 35 kOe인 것인, R-Fe-B계 영구자석을 제공한다. 구체적으로, 상기 R-Fe-B계 영구자석은 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석일 수 있고, 더욱 구체적으로 금속불화물 및 희토류 합금이 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석일 수 있다. 또한, 상기 금속불화물 및 희토류 합금이 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석의 결정립은 코어-쉘 구조일 수 있고, 구체적으로, $R_2Fe_{14}B$ 상의 코어와 $R_{2-x}R^1_xFe_{14}B$ 상의 쉘을 가지는 것일 수 있다. 여기서, 상기 R^1은 입계확산된 희토류 합금의 희토류 원소일 수 있다.

[0040] 상기 금속불화물 및 희토류 합금이 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석의 보자력은 15 kOe 내지 35 kOe, 15 kOe 내지 30 kOe, 15 kOe 내지 25 kOe, 20 kOe 내지 35 kOe, 20 kOe 내지 30 kOe, 20 kOe 내지 25 kOe, 22 kOe 내지 35 kOe, 22 kOe 내지 30 kOe, 22 kOe 내지 28 kOe 또는 22 kOe 내지 26 kOe일 수 있고, 상기 보자력은 5 T 자장을 인가하여 측정된 것일 수 있다. 상기 R-Fe-B계 영구자석은 희토류 합금만 입계확산하더라도 보자력을 향상 시킬 수 있으나, 희토류 합금의 입계확산 전에, 금속불화물을 먼저 입계확산하여 더 우수한 보자력을 나타낼 수 있다.

[0042] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예, 실험예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명

에 따른 실시예, 실험예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 실시예, 실험예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예, 실험예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0044] **제조예 1. 희토류 합금의 제조**

[0045] Pr 34.504 g, Al 0.944 g, Cu 3.336 g 및 액상의 Ga 1.22 g을 3.5 kW 전기를 인가하여 용융시킨 후, 빠른 속도로 회전하는 휠(wheel)에 부어서 급냉하였고, 리본 형태의 희토류 합금을 얻었다. 상기 희토류 합금의 조성비는 Pr 70 at%, Cu 15 at%, Al 10 at% 및 Ga 5 at%이다.

[0047] **실시예 1. 금속불화물 및 희토류 합금이 입계확산된 영구자석의 제조**

[0048] 금속불화물을 입계확산하는 단계

[0049] 12.6 mm(가로) × 13.5 mm(세로) × 3.7 mm(두께)의 크기를 가지는 R-Fe-B계 영구자석(Nd-Fe-B계 영구자석)에 TaF_5를 도포한 다음, 80 ℃에서 1 시간 동안 건조하였다. 이때, 상기 영구자석 100 중량부에 대하여, 1 중량부의 TaF_5가 도포되었다. 상기 건조된 영구자석을 900 ℃에서 1시간 동안 열처리하여 금속불화물이 입계확산된 Nd-Fe-B계 영구자석을 얻었다.

[0050] 희토류 합금을 입계확산하는 단계

[0051] 상기 금속불화물로 입계확산된 Nd-Fe-B계 영구자석을 샌드페이퍼(sand paper)로 닦고, 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 에탄올이 혼합된 접착 물질을 도포하였다. 상기 영구자석 100 중량부에 대하여, 8 중량부의 제조예 1의 희토류 합금을 영구자석에 도포하고, 80 ℃에서 10 분 동안 건조하였다. 상기 건조된 영구자석을 970 ℃에서 15시간 동안 1차 열처리하고, 550 ℃에서 2 시간 동안 2차 열처리하여 실시예 1의 금속불화물 및 희토류 합금이 입계확산된 Nd-Fe-B계 영구자석을 얻었다.

[0053] **비교예 1. 희토류 합금이 입계확산된 Nd-Fe-B계 영구자석의 제조**

[0054] 금속불화물을 입계확산하는 단계를 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 희토류 합금이 입계확산된 Nd-Fe-B계 영구자석을 얻었다.

[0055] 구체적으로, 12.6 mm(가로) × 13.5 mm(세로) × 3.7 mm(두께)의 크기를 가지는 R-Fe-B계 영구자석(Nd-Fe-B계 영구자석)에 에탄올이 혼합된 접착 물질을 도포하였다. 상기 영구자석 100 중량부에 대하여, 8 중량부의 제조예 1의 희토류 합금을 영구자석에 도포하고, 80 ℃에서 10 분 동안 건조하였다. 상기 건조된 영구자석을 970 ℃에서 15시간 동안 1차 열처리하고, 550 ℃에서 2 시간 동안 2차 열처리하여 비교예 1의 희토류 합금이 입계확산된 Nd-Fe-B계 영구자석을 얻었다.

[0057] **비교예 2. 금속불화물이 입계확산된 Nd-Fe-B계 영구자석의 제조**

[0058] 희토류 합금을 입계확산하는 단계를 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 금속불화물이 입계확산된 Nd-Fe-B계 영구자석을 얻었다.

[0060] **실험예 1. 자기적 특성 평가**

[0061] 상기 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 입계확산된 영구자석 및 입계확산 공정을 하지 않은 기본 자석(Base magnet, Nd-Fe-B계 영구자석)을 펄스 자기장(pulsed magnetic field)을 이용하여 5 T의 자장에서 인가하여 착자하였다. 그 다음, 상온에서 BH 히스테리시스 루프 측정기(BH Hysteresis loop tracer)를 사용하여 인가자장 0 kOe에서 -30 kOe까지 변화를 주어 착자된 자석의 탈자곡선(보자력 및 자속밀도)을 측정하였다. 이때, 자장인가 방향은 자석이 착자된 방향의 반대 방향으로 인가하였으며, 그 결과를 도 2 및 도 3에 나타내었다.

[0062] 도 2를 보면, 본 발명의 금속불화물 및 희토류 합금이 입계확산된 영구자석(실시예 1)은 입계확산 공정을 수행

하지 하지 않은 기본 자석(Base magnet) 및 희토류 합금만 입계확산된 R-Fe-B계 영구자석(비교예 1)보다 보자력이 우수한 것을 확인하였다.

[0063] 도 3을 보면, 금속불화물이 입계확산된 영구자석(비교예 2)은 입계확산 공정을 수행하지 않은 기본 자석(Base magnet)보다 보자력이 저하된 것을 확인하였다.

[0065] **실험예 2. SEM 이미지 측정**

[0066] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 영구자석의 SEM 이미지 및 원소맵핑 이미지를 측정하였다.

[0067] 구체적으로, 상기 영구자석의 표면으로부터 깊이를 증가시키면서 후방산란전자(Back Scattered Electron, BSE) SEM 이미지 및 Pr 원소맵핑 이미지를 측정하였고, 그 결과를 도 4 및 도 5에 나타내었다.

[0068] 또한, 상기 깊이에 따른 후방산란전자 SEM 이미지를 기반으로 영구자석의 표면으로부터 깊이에 따른 결정립의 입자 크기를 분석하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0069] 도 4, 도 5 및 도 6을 보면, 금속불화물을 입계확산하는 단계를 수행한 영구자석(실시예 1)은 금속불화물을 입계확산하는 단계를 수행하지 않은 영구자석(비교예 1)보다 입자크기가 작았으며, 결정립 주변에 Pr의 농도가 증가하고, Pr이 더 깊이 영구자석에 침투하는 것을 확인하였다.

[0071] **실험예 3. TEM 이미지 측정**

[0072] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 영구자석의 TEM 이미지 및 원소맵핑 이미지를 측정하였다.

[0073] 구체적으로, 상기 실시예 1 및 비교예 1의 150 ㎛ 및 1850 ㎛(중심부, center) 깊이에서 결정립 및 결정립 주변 쉘의 고각 환형 암시야(High-Angle Annular Dark-Field, HAADF) TEM 이미지 및 원소맵핑 이미지를 측정하였고, 그 결과를 도 7 내지 도 10에 나타내었다.

[0074] 또한, 상기 HAADF TEM 이미지 및 원소맵핑 이미지를 기반으로 Pr, Nd, Fe, Cu 및 Al의 농도와 쉘의 두께를 분석하였고, 그 결과도 도 7 내지 도 10에 나타내었다.

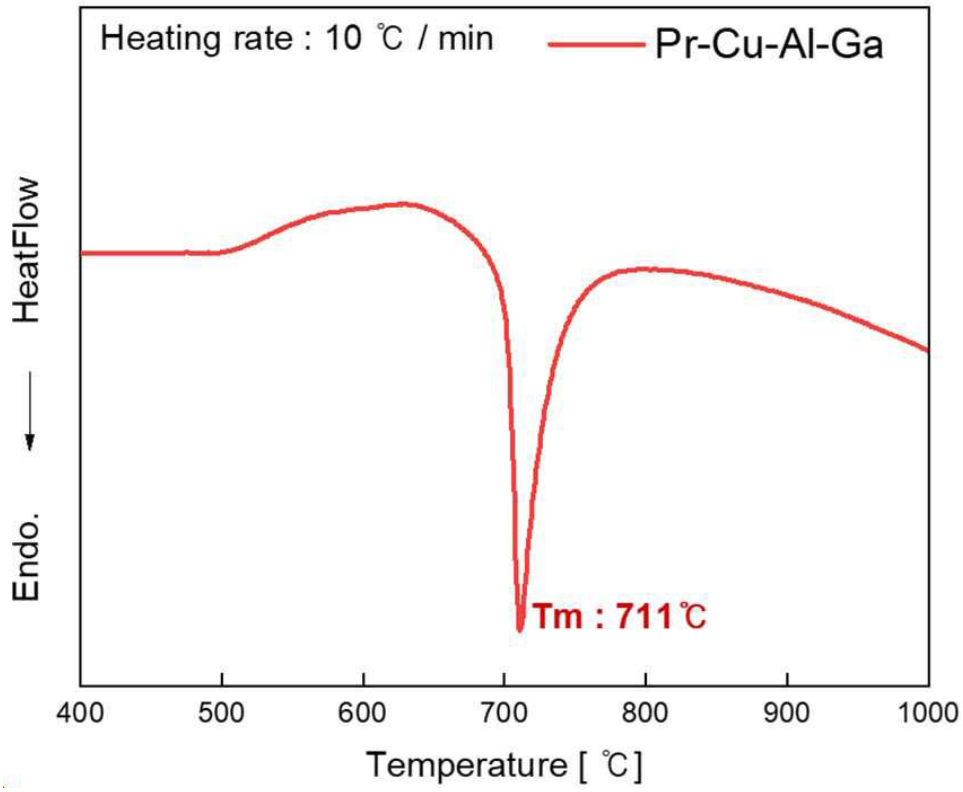
[0075] 도 7 및 도 8을 보면, 금속불화물을 입계확산하는 단계를 수행한 영구자석(실시예 1)은 금속불화물을 입계확산하는 단계를 수행하지 않은 영구자석(비교예 1)보다 영구자석의 표면으로부터 150 ㎛에서 Pr-쉘의 두께가 더 얇고 Pr의 농도가 더 높은 것을 확인하였다.

[0076] 도 9 및 도 10을 보면, 금속불화물을 입계확산하는 단계를 수행한 영구자석(실시예 1)은 금속불화물을 입계확산하는 단계를 수행하지 않은 영구자석(비교예 1)보다 영구자석의 표면으로부터 1850 ㎛에서 Pr의 확산 깊이가 향상되어 입계 및 Pr-쉘에서의 Pr 농도가 더 높음을 확인하였다.

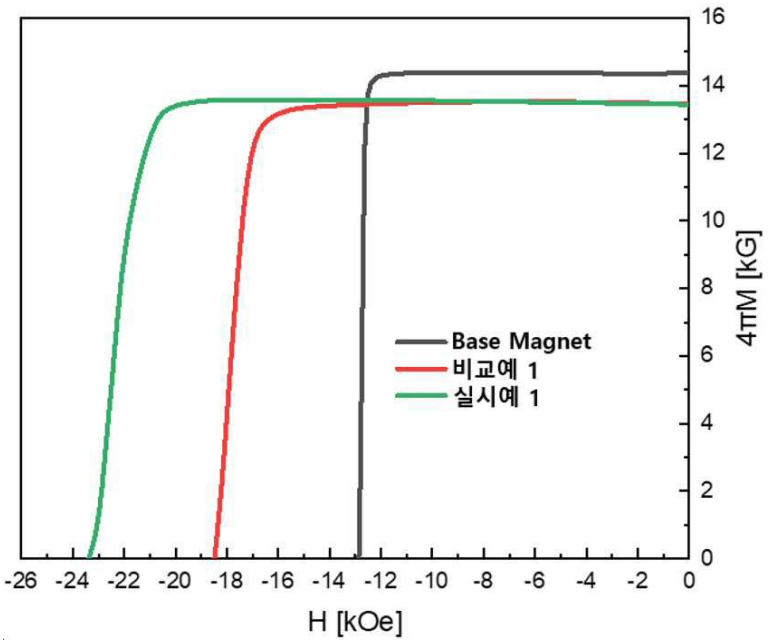
[0078] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

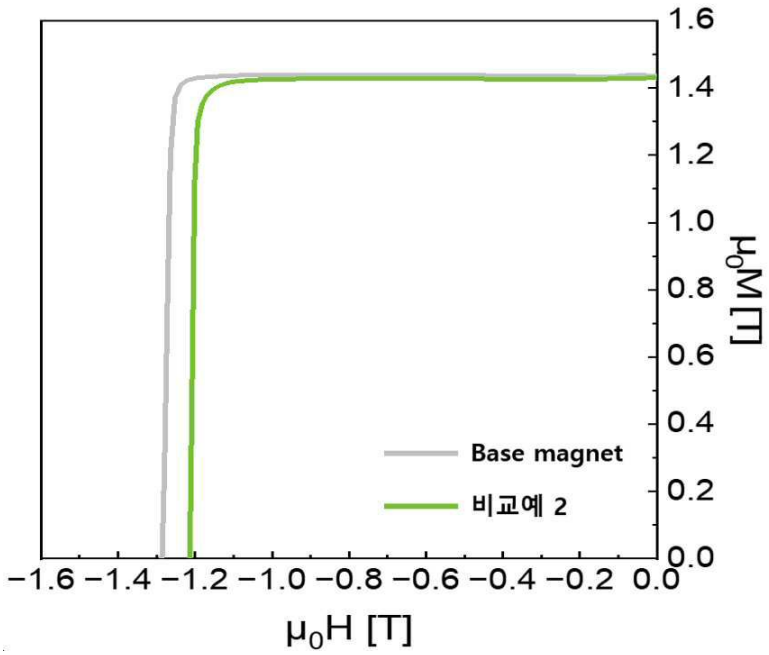
도면1


Heating rate : 10 ℃ / min
Pr-Cu-Al-Ga
HeatFlow
Endo.
Tm : 711℃
400
500
600
700
800
900
1000
Temperature [℃]

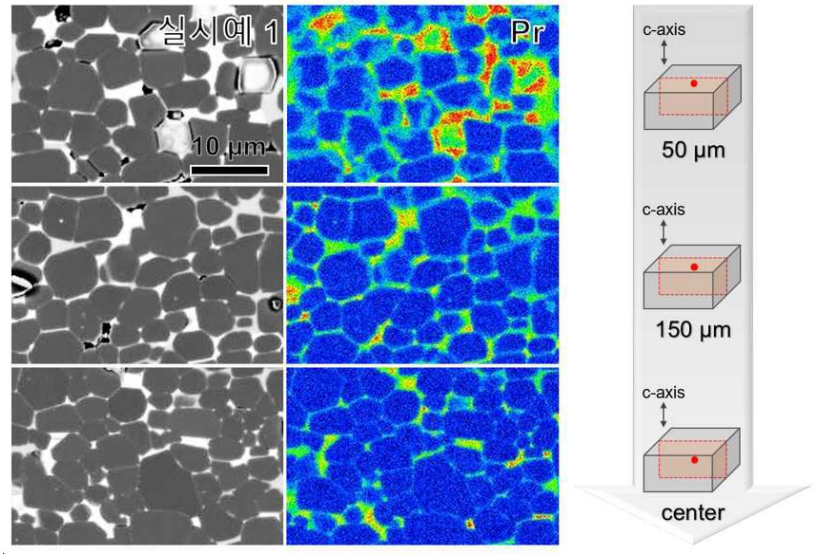
도면2


Base Magnet
비교예 1
실시예 1
4πM [kG]
H [kOe]
-26
-24
-22
-20
-18
-16
-14
-12
-10
-8
-6
-4
-2
0
2
4
6
8
10
12
14
16

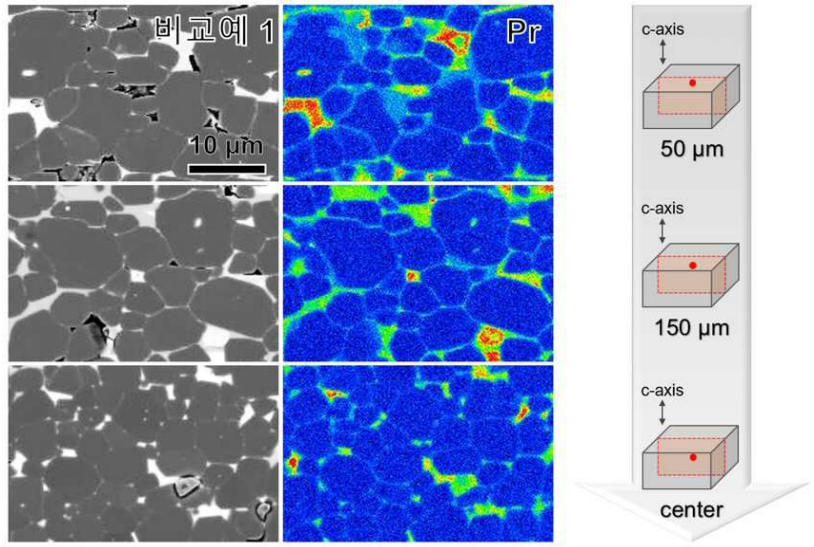
도면3


1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
μ_0M [T]
Base magnet
비교예 2
−1.6 −1.4 −1.2 −1.0 −0.8 −0.6 −0.4 −0.2 0.0
μ_0H [T]

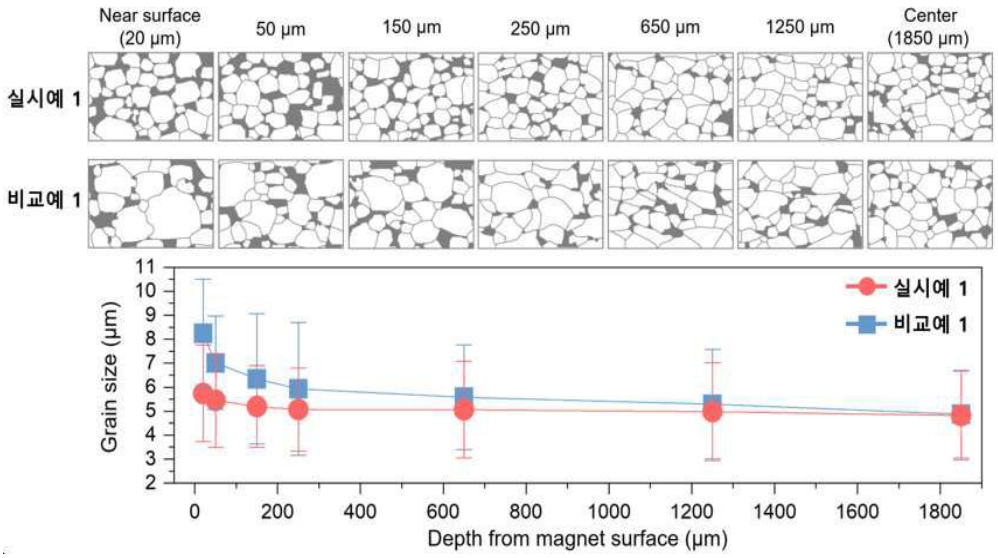
도면4


실시예 1
Pr
10 μm
c-axis
50 μm
c-axis
150 μm
c-axis
center

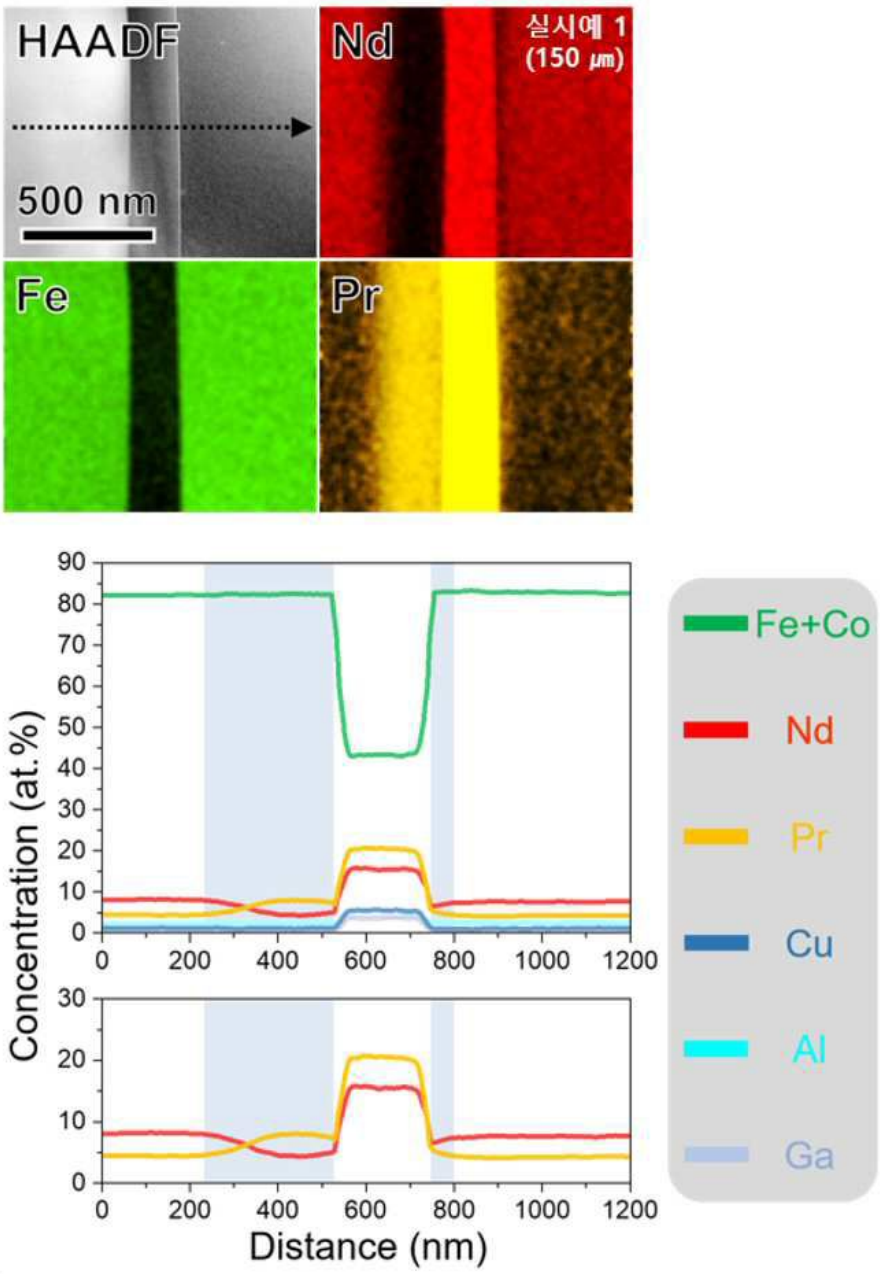
도면5


비교예 1
Pr
10 μm
c-axis
50 μm
c-axis
150 μm
c-axis
center

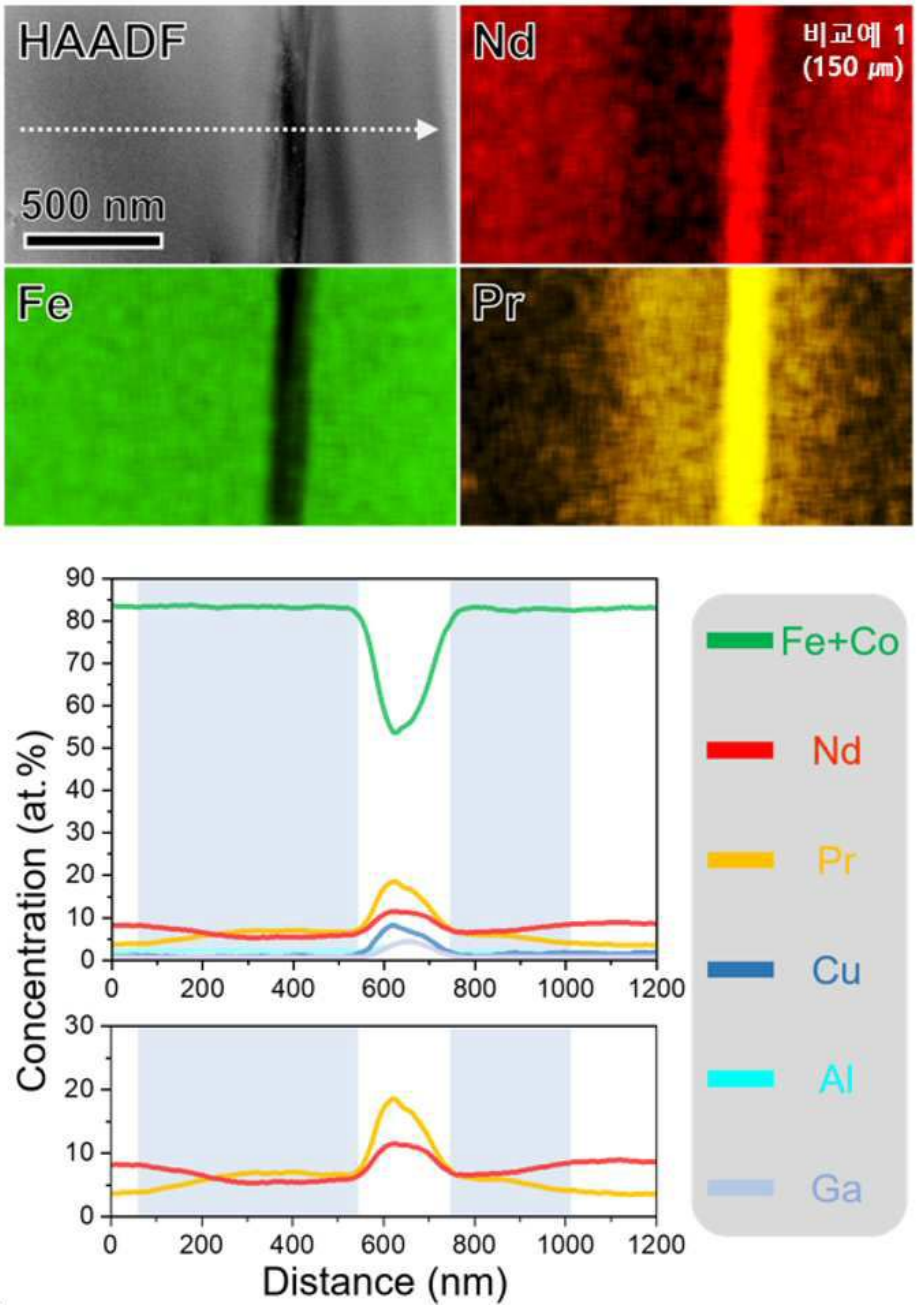
도면6


Near surface (20 μm)
50 μm
150 μm
250 μm
650 μm
1250 μm
Center (1850 μm)
실시예 1
비교예 1
Grain size (μm)
Depth from magnet surface (μm)

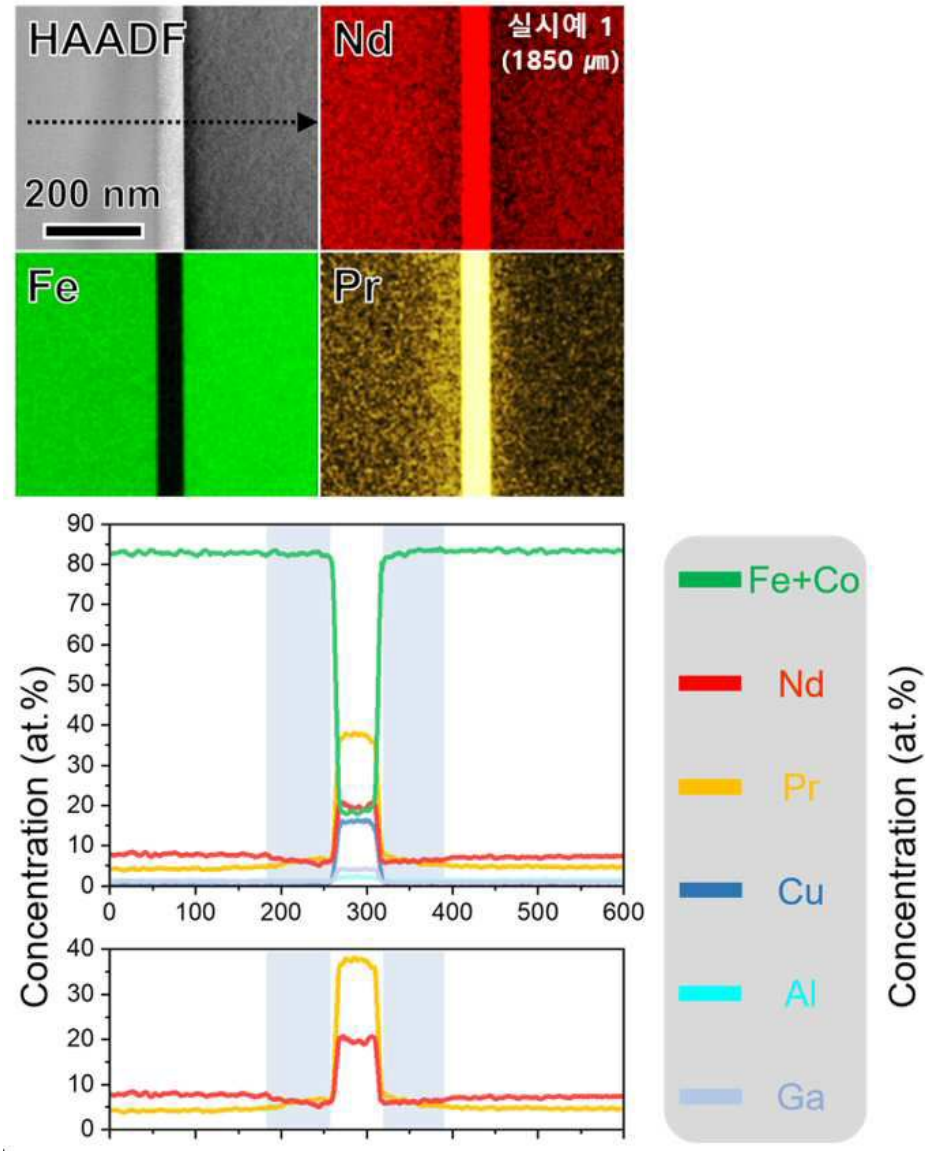
도면7


HAADF
500 nm
Nd
실시예 1
(150 μm)
Fe
Pr
Concentration (at.%)
Distance (nm)
Fe+Co
Nd
Pr
Cu
Al
Ga

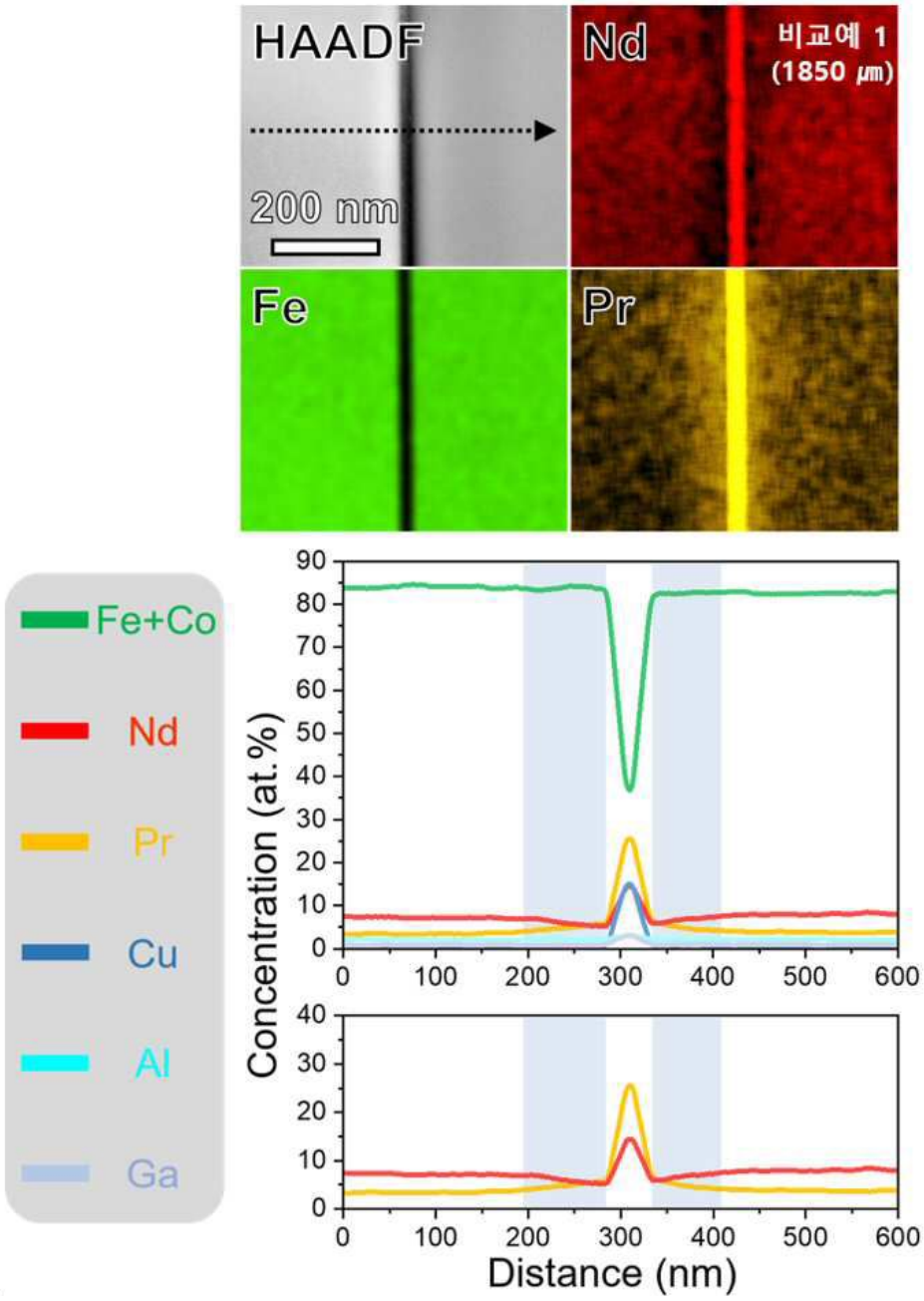
도면8


HAADF
500 nm
Nd
비교예 1
(150 μm)
Fe
Pr
Concentration (at.%)
Distance (nm)
Fe+Co
Nd
Pr
Cu
Al
Ga

도면9


HAADF
200 nm
Nd
실시예 1
(1850 μm)
Fe
Pr
Concentration (at.%)
Fe+Co
Nd
Pr
Cu
Al
Ga
Concentration (at.%)

도면10


HAADF
200 nm
Nd
비교예 1
(1850 ㎛)
Fe
Pr
Fe+Co
Nd
Pr
Cu
Al
Ga
Concentration (at.%)
Distance (nm)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
200
300
400
500
600