(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0086240
(43) 공개일자 2011년07월28일

(51) Int. Cl.
B22F 9/04 (2006.01) *B22F 8/00* (2006.01)
B22F 3/20 (2006.01) *H01F 1/06* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0005860
(22) 출원일자 2010년01월22일
심사청구일자 2010년01월22일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전 유성구 장동 171번지
(72) 발명자
유지훈
부산광역시 동래구 명륜동 쌍용예가아파트 101-1804
김동환
충청북도 청주시 흥덕구 송정동 주은아파트 912-1301
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

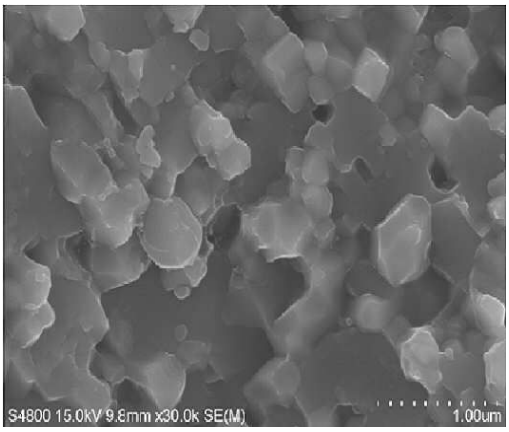
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 본드자석용 R－Fe－B계 희토류 자성분말의 제조방법, 이에 의해 제조된 자성분말 및 상기 자성분말을 이용한 본드자석의 제조방법, 이에 의해 제조된 본드자석

(57) 요 약

본 발명은 자기특성이 향상된 R-Fe-B계 희토류 자성분말의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 R-Fe-B 계 희토류 자성분말에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 희토류 소결자석 제조공정에서 발생하는 공정스크랩, 불량품 또는 폐기되는 제품에서 회수된 R-Fe-B계 희토류 소결자석 스크랩을 조분쇄하는 단계(단계 1); 상기 단계 1의 분쇄물을 튜브로(tube furnace)에 장입한 후 진공상태에서 수소를 채우고 튜브로 온도에서 200 내지 300 ℃ 까지 온도를 증가시키는 수소화공정 단계(단계 2); 상기 단계 2와 동일한 수소분위기에서 튜브로 온도를 700 내지 900 ℃ 까지 온도를 증가시키는 상분해공정 단계(단계 3); 상기 단계 3과 동일한 온도에서 튜브로 내의 수소압력을 340 내지 10^{-1} torr 이하까지 1 내지 30 분 동안 배기시키는 수소방출공정 단계(단계 4); 상기 단계 4를 수행한 후 튜브로 내의 수소압력을 10^{-1} 내지 10^{-5} torr 까지 진공 배기하는 재결합공정 단계(단계 5)를 포함하는 것을 특징으로 하는 자기특성이 향상된 R-Fe-B계 희토류 자성분말의 제조방법 및 상기 제조방법으로 제조되는 R-Fe-B계 희토류 자성분말에 관한 것이다.

대 표 도 - 도2



(72) 발명자

이동원

경상남도 창원시 성주동 프리빌지지아파트 106-902

김병기

서울특별시 서초구 서초4동 유원아파트 102-1713

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 M20080100162

부처명 지식경제부

연구관리전문기관

연구사업명 소재원천기술개발사업

연구과제명 반응제어에 의한 Defect free 입자이방화 기술

기여율

주관기관 재료연구소

연구기간 2009년 07월 01일 ~ 2010년 06월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

희토류 소결자석 제조공정에서 발생하는 공정스크랩, 불량품 또는 폐기되는 제품에서 회수된 R-Fe-B계 희토류 소결자석 스크랩을 조분쇄하는 단계(단계 1);

상기 단계 1의 분쇄물을 튜브로(tube furnace)에 장입한 후 진공상태에서 수소를 채우고 튜브로 온도에서 200 내지 300 ℃ 까지 온도를 증가시키는 수소화공정 단계(단계 2);

상기 단계 2와 동일한 수소분위기에서 튜브로 온도를 700 내지 900 ℃ 까지 증가시키는 상분해공정 단계(단계 3);

상기 단계 3과 동일한 온도에서 튜브로 내의 수소압력을 340 내지 10^{-1} torr 이하까지 1 내지 30 분 동안 배기시키는 수소방출공정 단계(단계 4);

상기 단계 4를 수행한 후 튜브로 내의 수소압력을 10^{-1} 내지 10^{-5} torr 까지 진공 배기하는 재결합공정 단계(단계 5)를 포함하는 것을 특징으로 하는 자기특성이 향상된 R-Fe-B계 희토류 자성분말의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 조분쇄는 희토류 소결자석을 0.1 ㎛ 내지 5,000 ㎛ 로 분쇄하는 것을 특징으로 하는 자기특성이 향상된 R-Fe-B계 희토류 자성분말의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 진공상태는 2 × 10^{-5} torr 이하인 것을 특징으로 하는 자기특성이 향상된 R-Fe-B계 희토류 자성분말의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 수소는 0.3 내지 2.0 atm 까지 충전되는 것을 특징으로 하는 자기특성이 향상된 R-Fe-B계 희토류 자성분말의 제조방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 제조방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 자기특성이 향상된 R-Fe-B계 희토류 자성분말.

청구항 6

제1항에 따라 제조된 R-Fe-B계 희토류 자성분말을 분쇄하여 분말을 형성하는 단계(단계 1);

상기 단계 1의 분말에 열경화성 또는 열가소성 합성 수지를 혼련(混練)하여 혼합물을 생성하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2의 혼합물을 성형하여 압축 혹은 사출 본드자석을 형성하는 단계(단계 3)를 포함하는 것을 특징으로 하는 성형법에 의한 R-Fe-B계 희토류 본드자석의 제조방법.

청구항 7

제6항에 따라 제조된, 성형법에 의한 R-Fe-B계 희토류 본드자석.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 자기 특성이 향상된 본드자석용 R-Fe-B계 희토류 자성분말의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 R-Fe-B계 희토류 자성분말에 관한 것이다.

[0002] 또한, 본 발명은 상기 R-Fe-B계 희토류 자성분말을 사용한 R-Fe-B계 희토류 본드자석의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 R-Fe-B계 본드자석에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 최근 에너지 저감 및 환경친화형 녹색성장사업이 새로운 이슈로 급부상하면서 자동차산업에서는 화석원료를 사용하는 내연기관을 모터와 병행하여 사용하는 하이브리드차 혹은 환경친화형 에너지원인 수소 등을 대체에너지로 활용하여 전기를 발생시켜 모터를 구동하는 연료 전지차에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이들 환경친화형 자동차들은 전기에너지를 이용하여 구동되기 때문에 영구자석형 모터 및 발전기가 필연적으로 채용되고 있고, 자석소재 측면에서는 에너지 효율을 더욱 향상시키기 위하여 보다 우수한 경자기 성능을 나타내는 희토류 영구자석에 대한 기술적 수요가 증가하는 추세이다. 또한, 자동차의 연비개선을 위한 다른 측면으로는 자동차 부품의 경량화 및 소형화를 실현하여야 하는데, 예를 들어 모터의 경우 경량화 및 소형화 실현을 위해서는 모터의 설계변경과 더불어 영구자석 소재로 기존에 사용되던 페라이트(ferrite)보다 우수한 자기적 성능을 나타내는 희토류 영구자석으로 대체하는 것이 필수적이다.

[0004] 그러나, 희토류 영구자석은 고가의 희토류 원소를 주원료로 사용하게 되므로 페라이트자석보다 제조비용이 높아 희토류자석을 채용함에 따라 모터의 가격상승부담이 증가할 뿐만 아니라 희토류원소의 매장량이 다른 금속에 비하여 풍부하지 못한 자원적 한계 때문에, 희토류 자석의 활용분야를 확대하고 원활한 수급문제를 해결하기 위해서는 폐기되는 희토류 자석의 재활용 등에 의한 저가의 자석제조방법의 발명이 필요하다.

[0005] 이론적으로, 영구자석의 잔류자속밀도는 소재를 구성하는 주상의 포화자속밀도 및 결정립의 이방화 정도, 자석의 밀도 등의 조건에 의하여 결정되며, 잔류자속밀도가 증가할수록 자석은 외부로 보다 센 자력을 발생시킬 수 있기 때문에 다양한 응용분야에서 기기의 효율과 성능을 향상시키는데 이점이 있다. 또한, 영구자석의 자기적 특징 중에 보자력은 열, 반대방향 자장, 기계적 충격 등 자석을 탈자 시키려는 환경에 대응하여 영구자석의 고유성능을 유지하게 하는 역할을 하기 때문에 보자력이 우수하면 내환경성이 양호하여 고온응용기기, 고출력 기기 등에 사용 가능할 뿐만 아니라, 자석을 얇게 제조하여 사용할 수 있기 때문에 무게가 감소하여 경제적인 가치가 높아지게 된다. 이와 같이 우수한 자기적 성능을 나타내는 영구자석소재로는 R-Fe-B계 희토류 자석이 알려져 있으나, 이들 자석은 고가의 희토류 원소를 함유하기 때문에 일반적인 영구자석소재인 페라이트 자석보다 단가가 약 10 내지 20 배 높아 희토류 자석을 채용함에 따라 모터의 가격상승부담이 증가하는 문제점이 있다.

[0006] 그러나, R-Fe-B계 희토류자석은 R-Fe-B 합금을 출발원료로 이용하여 소결자석 혹은 본드자석 형태로 제조되는데, 희토류 소결자석의 경우 일반적인 분말야금공정 및 가공에 의하여 제조되며 생산과정에서 약 30 내지 40 %의 스크랩이 발생하고 있으나(2008년 기준 연간 스크랩 발생량 : 58,000톤/년 ×0.35 =20,300톤/년), 이들 고가의 희토류 자석 스크랩은 거의 재사용되지 못하고 단지 정련에 의하여 희토류를 추출하여 사용하는 과정을 거치게 되므로 재활용을 위한 추가 공정비용이 요구된다.

[0007] 따라서, 위와 같은 희토류 소결자석 제조공정에서 발생하는 공정스크랩, 불량품 또는 폐기되는 제품에서 회수된 희토류 소결자석 제품 등 저가의 출발원료를 사용하여 저가형 희토류 본드자석용 분말로 재활용하려는 시도가

진행되고 있다. 이 분야에 활용되는 종래 기술에 의하면 이들 희토류 스크랩을 50 내지 500 ㎛ 크기의 분말로 분쇄하여 분말을 형성한 후 에폭시 등과 같은 열경화성 수지와 혼련하고, 100 내지 150 ℃ 범위의 경화 과정을 거쳐 희토류 본드자석으로 제조되는 과정을 거치게 된다.

[0008] 그러나, 이와 같은 공정에 의하여 희토류 분말 및 본드자석으로 제조하면 분쇄과정에서 산화 또는 기계적 잔류응력 등과 같은 자기적인 결함이 발생하고 결과적으로 분말입도에 반비례하여 보자력이 저하되며, 특히 100 내지 150 ℃ 범위의 경화 과정을 거치게 되면 표면의 자기적 결함효과가 더욱 증대되면서 특성이 불안정해지는 품질적인 문제가 발생하게 된다.

[0009] 이에, 본 발명은 상기의 자동차 분야뿐만 아니라 가전, IT, 의료분야 등 각종 산업분야에 널리 사용되는 본드자석용 R-Fe-B계 분말을 제조하기 위해 희토류 소결자석 생산과정에서 발생하는 공정스크랩(scrap), 불량품 혹은 폐기되는 제품에서 회수된 희토류 소결자석 제품 등 저가의 출발원료를 사용하여 HDDR 공법을 통해 수소방출 및 재결합과정 중에 수소방출 반응속도를 안정적으로 제어하고, 혹은 수소화 및 방출 반응을 반복적으로 수행하여 미세결정구조를 균일하게 제어함으로써 자기적 성능이 우수하고 안정적인 생산과 균일한 품질의 R-Fe-B계 분말을 제조하는 희토류 본드자석용 분말 제조방법을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 자기특성이 향상된 R-Fe-B계 희토류 자성분말의 제조방법 및 이에 따라 제조된 R-Fe-B계 희토류 자성분말을 제공하는데 있다.

[0011] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 R-Fe-B계 희토류 자성분말을 사용한 본드자석의 제조방법 및 이에 따라 제조된 본드자석을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 희토류 소결자석 제조공정에서 발생하는 공정스크랩, 불량품 또는 폐기되는 제품에서 회수된 R-Fe-B계 희토류 소결자석을 조분쇄하는 단계; 상기 단계의 분쇄물을 튜브로(tube furnace)에 장입한 후 진공상태에서 수소를 채우고 상온에서 300 ℃ 까지 온도를 증가시키는 수소화공정 단계; 상기 단계와 동일한 수소분위기에서 튜브로 온도를 700 내지 900 ℃ 까지 온도를 증가시키는 상분해공정 단계; 상기 단계와 동일한 온도에서 튜브로 내의 수소압력을 340 내지 10^{-1} torr 이하까지 1 내지 30 분 동안 배기시키는 수소방출공정 단계; 상기 단계를 수행한 후 수소압력을 10^{-1} 내지 10^{-5} torr 까지 진공 배기하는 재결합공정 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 자기특성이 향상된 R-Fe-B계 희토류 자성분말의 제조방법 및 이에 의하여 제조되는 R-Fe-B계 희토류 자성분말을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 R-Fe-B계 희토류 자성분말을 분쇄하는 단계; 상기 분쇄된 분말에 열경화성 또는 열가소성 수지를 혼련(混練)하여 혼합물을 생성하는 단계; 및 상기 혼련된 혼합물을 성형하여 본드자석을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 성형법에 의한 R-Fe-B계 희토류 본드자석의 제조방법 및 이에 따라 제조된 R-Fe-B계 희토류 본드자석을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 자기특성이 향상된 R-Fe-B계 희토류 자성분말의 제조방법은 저가의 출발원료를 이용하여 HDDR 공정 중 수소방출공정 및 재결합공정을 분리하여 수행하고 수소가스 방출을 제어함으로써, 자성분말의 크기가 미세하고 균일한 조성으로 제조되어 자기특성이 향상되므로, 자동차, 가전, IT 및 의료산업 등의 저렴한 영구자석 분말제조에 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 희토류소결자석 스크랩 파단면의 SEM 사진이고,

도 2는 본 발명의 일실시예에 따라 제조한 희토류 자성분말 파단면의 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명은

[0017] 희토류 소결자석 제조공정에서 발생하는 공정스크랩, 불량품 또는 폐기되는 제품에서 회수된 R-Fe-B계 희토류 소결자석 스크랩을 조분쇄하는 단계(단계 1);

[0018] 상기 단계 1의 분쇄물을 튜브로(tube furnace)에 장입한 후 진공상태에서 수소를 채우고 200 내지 300 ℃ 까지 온도를 증가시키는 수소화공정 단계(단계 2);

[0019] 상기 단계 2와 동일한 수소분위기에서 튜브로 온도를 700 내지 900 ℃ 까지 증가시키는 상분해공정 단계(단계 3);

[0020] 상기 단계 3과 동일한 온도에서 튜브로 내의 수소압력을 340 내지 10^{-1} torr 이하까지 1 내지 30 분 동안 배기시키는 수소방출공정 단계(단계 4);

[0021] 상기 단계 4를 수행한 후 튜브로 내의 수소압력을 10^{-1} 내지 10^{-5} torr 까지 진공 배기하는 재결합공정 단계(단계 5)를 포함하는 것을 특징으로 하는 자기특성이 향상된 R-Fe-B계 희토류 자성분말의 제조방법을 제공한다.

[0022] 이하, 본 발명에 따른 R-Fe-B계 희토류 자성분말의 제조방법을 단계별로 상세히 설명한다.

[0023] 본 발명에 따른 R-Fe-B계 희토류 자성분말의 제조방법에 있어서, 단계 1은 희토류 소결자석 제조공정에서 발생하는 공정스크랩, 불량품 또는 폐기되는 제품에서 회수된 R-Fe-B계 희토류 소결자석 스크랩을 조분쇄하는 단계이다.

[0024] 상기 단계에서 출발물질로 사용된 희토류 소결자석 스크랩은 이미 소결과정을 거쳐 제조되었기 때문에 주상인 $R_2Fe_{14}B$ 상과 보조상인 R-rich 상이 균일하게 분포하는 미세조직을 이루고 있으며, 일반적으로 연자성상인 α-Fe를 함유하지 않기 때문에 별도의 균질화 처리 과정을 거치지 않는다.

[0025] 본 명세서에서, 상기 R은 희토류 원소(rare earth elements)로, 주기율표의 17개 원소의 통칭이고, 스칸듐과 이트륨, 그리고 란탄족 원소 등이 있으며, 악티늄족 원소가 포함될 수 있다.

[0026] 상기 단계 1의 조분쇄는 R-Fe-B계 희토류 소결자석 스크랩을 0.1 내지 5,000 ㎛ 로 분쇄하는 것이 바람직하다. 만약 상기 소결자석 스크랩을 0.1 ㎛ 미만으로 조분쇄하는 경우에는 분말표면적이 증가하여 HDDR 공정시 산소에 과다하게 노출되는 문제가 있고, 5,000 ㎛를 초과하는 경우에는 HDDR 공정시 상변화에 의한 부피 팽창 및 수축으로 분말 내부에 크랙(crack)이 발생하는 문제가 있다.

[0027] 본 발명의 단계 2는 상기 단계 1에서 획득한 분쇄물을 튜브로(tube furnace)에 장입한 후 진공상태에서 수소를 채우고 튜브로 온도에서 200 내지 300 ℃까지 온도를 증가시켜서 가열하는 수소화공정 단계이다.

[0028] 만약, 상기 온도가 200 ℃ 미만인 경우에는 $R_2Fe_{14}BH_x$ + RH_x의 수화물이 충분히 형성되지 못하는 문제가 있고,

300 ℃를 초과하는 경우에는 에너지 효율의 측면에서 과량의 에너지가 소모되는 문제가 있을 수 있다. 또한, 수소가스 압력이 증가할수록 수소와 결합하는 반응온도가 증가하여 안정적으로 수소화합물들을 형성하기 위한 온도를 감소시킬 수 있다.

[0029] 상기 단계 2의 진공상태는 2×10^{-5} torr 이하로 유지한 후 수소를 0.3 내지 2.0 atm 까지 충전하는 것이 바람직하다. 만약, 상기 수소 압력이 0.3 atm 미만인 경우에는 HDDR 공정 반응이 충분히 일어나지 않는 문제가 있고, 2.0 atm 을 초과하는 경우에는 고압수소가스 취급을 위한 별도의 장비를 구축해야 하므로 공정비용이 증가하는 문제가 있다.

[0030] 본 발명에 따른 상기 단계 1의 수행결과 제조되는 수소화 화합물을 X선 분석기(X-Ray Diffractometer, XRD)를 이용하여 상분석을 실시한 결과, 본 발명에 사용된 스크랩은 $R_2Fe_{14}B$ + R-rich상으로 구성되어 있으며, 수소가스 분위기에서 200 ℃ 이상으로 온도를 증가시켜 가열하면 수소화 결합하여 $R_2Fe_{14}BH_x$ + RH_x의 수소화합물로 형성됨을 확인할 수 있다.

[0031] 본 발명의 단계 3은 상기 단계 2와 동일한 수소분위기에서 튜브로 온도를 700 내지 900 ℃ 까지 증가시키는 상분해공정 단계이다.

[0032] 상기 상분해공정 단계는 입자의 미세화 및 이방화를 구현하기 위한 공정으로, 단계 2의 수소화공정 후에 $R_2Fe_{14}BH_x$ + RH_x의 수소화합물상 분말을 상기 수소화공정과 동일한 수소압력에서 튜브로내 온도를 700 내지 900 ℃까지 증가시키면 수소화합물상 분말은 수소를 더욱 흡수하여 하기 반응식 1에서 나타나는 것과 같이 초기 스크랩을 구성하고 있는 상들과는 완전히 다른 세 개의 상으로 상분해가 일어난다.

[0033] [반응식 1]

[0034] $R_2Fe_{14}BH_x + RH_x + H_2 \rightarrow \alpha\text{-}Fe + Fe_2B + RH_x$

[0035] 만약 상기 온도가 700 ℃ 미만인 경우에는 상분해가 일어나지 않는 문제가 있고, 900 ℃를 초과하는 경우에는 분해된 상의 결정립이 성장하여 자기특성을 감소시키는 문제가 있다. 상기 상분해공정이 완벽하게 수행되지 않으면, 초기 모합금의 조대한 결정립이 계속적으로 존재하여 영구자석 분말의 보자력이 저하되는 문제가 있을 수 있다. 상분해공정을 결정하는 변수에는 반응온도, 시간 및 수소가스 압력 등이 있으며, 초기 스크랩의 성분 및 산소 등 불순물의 오염정도에 따라 반응변수들의 최적조건이 달라지게 된다.

[0036] 본 발명의 단계 4는 상기 단계 3와 동일한 온도에서 튜브로내의 수소 압력을 380 내지 0.1 torr 까지 배기시키는 수소방출공정 단계이다.

[0037]

[0038] 상기 수소방출공정은 상기 단계 3에서 상분해가 완료된 $\alpha\text{-}Fe + Fe_2B + RH_x$ 분해상 분말에서 수소가 방출되면서 하기 반응식 2에 따라 분말 내부에 초기 $R_2Fe_{14}B$ 재결정상의 핵이 형성된다.

[0039] [반응식 2]

[0040] $\alpha\text{-}Fe + Fe_2B + RH_x \rightarrow R_2Fe_{14}B$ + R-rich 상 + H_2

[0041] 만약, 상기 튜브로내 수소 압력이 0.1 torr 미만인 경우에는 $R_2Fe_{14}B$ 재결정상의 핵이 조대하게 성장하는 문제가 있고, 380 torr(0.5 atm)를 초과하는 경우에는 수소방출이 충분하지 못하여 $R_2Fe_{14}B$ 재결정상의 핵을 충분히 형

성시키지 못하는 문제가 있다. 또한, 상기 수소 압력의 한정이유와 동일하게, 배기 시간이 1 분 미만인 경우에는 $R_2Fe_{14}B$ 재결정상의 핵을 충분히 형성시키지 못하는 문제가 있고, 30 분을 초과하는 경우에는 형성된 핵이 조대하게 성장하는 문제가 있다.

[0042] 마지막으로, 본 발명의 단계 5는 상기 수소방출공정 단계를 수행한 후 튜브로내 수소 압력을 10^{-5} 내지 10^{-1} torr 까지 낮춰서 수소를 진공배기시키는 재결합공정 단계이다.

[0043]

[0044] 상기 재결합공정 단계는 $R_2Fe_{14}B$ 재결정상의 핵을 성장시켜 재결합을 완료시키는 단계로, 상기 수소 압력이 10^{-5} torr에서 완전한 재결합상이 형성되므로, 그 미만으로 진공배기할 필요가 없고, 10^{-1} torr를 초과하는 경우에는 분해상이 잔존하여 자기특성이 저하되는 문제가 있다.

[0045]

[0046] HDDR 공정 중 수소방출공정 및 재결합공정 단계는 $R_2Fe_{14}B$ 상이 미세 결정립으로 재결합되어 향상된 보자력이 획득되는 핵심적인 단계이며, 상기 단계들은 거의 연속적이고 매우 짧은 시간에 완료되기 때문에 반응속도를 일정하게 제어하지 못하면 반응 조건에 따라 불균일한 입도분포의 결정립이 형성되거나, 재결합된 $R_2Fe_{14}B$ + R-rich 상의 분포도가 불균일하게 형성되어 R-Fe-B계 희토류 자성분말의 보자력이 저하되는 문제가 있다. 도 1은 출발원료로 사용하였던 희토류소결자석 스크랩의 파단면 사진으로서 결정립도가 수십 ㎛ 임을 알 수 있으며, 도 2는 본 발명의 방법에 따라 제조한 희토류 자성분말의 파단면 사진으로서 결정립이 수백 nm크기로 미세화되어 있음을 알 수 있다.

[0047] 또한, 본 발명은 상기 HDDR 공정에 따라 제조된 R-Fe-B계 희토류 자성분말을 제공한다.

[0048] 상기 자성분말은 상기 반응식 1의 상분해 후 분해상 분말이 상기 반응식 2에 따라 재결합이 형성되어, 결과적으로 주상인 $R_2Fe_{14}B$ 상의 결정립 크기가 HDDR 반응 전 수백 ㎛ 내지 수 mm에서 반응 후 수백 nm 수준으로 결정립 미세화 현상이 일어나고, 이는 $R_2Fe_{14}B$의 단자구 크기(200 내지 300 nm)에 근접하는 결정립 크기에 해당한다.

[0049] 또한, 본 발명은 상기 R-Fe-B계 희토류 자성분말의 제조방법으로 제조된 R-Fe-B계 희토류 자성분말을 분쇄하여 분말을 형성하는 단계(단계 A);

[0050] 상기 단계 A의 분말에 열경화성 수지 또는 열가소성 수지를 혼련하여 혼합물을 생성하는 단계(단계 B); 및

[0051] 상기 단계 B의 혼합물을 성형하여 압축 또는 사출 본드자석을 형성하는 단계(단계 C)를 포함하는 것을 특징으로 하는 성형법에 의한 R-Fe-B계 희토류 본드자석의 제조방법을 제공한다.

[0052] 본 발명의 단계 A는 종래 기술의 분쇄기를 이용하여 R-Fe-B계 희토류 자성분말을 50 내지 500 ㎛로 분쇄하는 단계이다. 만일, 상기 자성분말의 분쇄 후 입도가 50 ㎛ 미만일 경우에는, 표면적이 증가하여 자석을 제조하는 과정 중에 산화로 인해 특성이 저하되는 문제가 있고, 500 ㎛를 초과할 경우에는 소형자석을 제조할 수 없고 유동성이 저하되어 성형밀도가 낮아지는 문제가 있다.

[0053] 본 발명의 단계 B는 상기 단계 1에서 분쇄된 자성분말에 열경화성 또는 열가소성 합성 수지를 혼련 혼합하여 혼합물(compound)를 생성하는 단계이다.

[0054]

[0055] 상기 합성 수지의 선택은 본드자석의 제조방법에 의하여 결정되는데, 압축본드자석의 경우, 에폭시계 수지, 페

놀계 수지, 요소계 수지 등의 열경화성 수지가 적합하고, 사출본드자석의 경우, 나일론수지 등의 열가소성 수지가 바람직하다.

[0056] 일반적으로 고밀도 자석을 제조하는 데는 압축방식의 제조방식이 이점이 있으며, 상기 압축본드자석 제조시 첨가되는 열경화성 수지는 총 본드자석 중량을 기준으로 2.0 내지 3.0 중량%로 첨가된다. 만일, 상기 첨가량이 2.0 중량% 미만일 경우에는 수지가 분말을 완전히 도포하지 못하여 결합력이 낮아지는 문제점이 있고, 3.0 중량% 초과일 경우에는 자석의 성형밀도가 낮아지는 문제점이 있다.

[0057] 본 발명의 단계 C는 상기 단계 B의 혼합물을 성형하여 본드자석을 형성하는 단계이다.

[0058] 상기 단계 C를 통해 상기 단계 B의 혼합물을 통상의 성형 방법, 예를 들면 압축성형법 또는 사출성형법을 이용하여 원하는 형태를 갖는 자기력이 향상된 R-Fe-B계 희토류 본드자석을 형성할 수 있다.

[0059]

[0060] 또한, 본 발명은 상기 성형법에 의한 R-Fe-B계 희토류 본드자석의 제조방법에 따라 제조된 R-Fe-B계 희토류 본드자석을 제공한다.

[0061] 본 발명에 따라서 상기 R-Fe-B계 희토류 자성분말을 사용하여 본드자석을 제조함으로써, 종래 기술의 희토류 자성분말 스크랩을 분쇄한 후 열경화성 수지와 혼련하여 성형하고, 100 내지 150 ℃에서 경화하는 방법으로 제조된 본드자석에서 나타나는 분쇄단계에서의 산화 또는 기계적 잔류응력 등과 같은 자기적인 결함으로 인한 보자력의 저하 및 100 내지 150 ℃ 범위의 경화 과정에서 나타나는 표면의 자기적 결함효과의 증가로 발생되는 품질적인 문제의 발생이 감소된다.

[0062] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의하여 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 하기 실시예 및 실험예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0063] **<실시예 1>**

[0064] 본 발명의 R-Fe-B계 희토류 자성분말의 제조 Ⅰ

[0065] 출발원료로서 희토류 소결자석 제조공정에서 발생하는 공정스크랩, 불량품 혹은 폐기되는 제품에서 회수된 R-Fe-B계 희토류 소결자석 제품을 약 0.1 ㎛ 내지 5 ㎜ 크기로 조분쇄하여 튜브로(모델명 : H1000-T, 제조사 : 동원시스템/한국)에 장입하고 초기 진공을 2×10^{-5} torr 이하로 유지한 후, 수소가스를 1.0 atm까지 채우고 온도를 상온에서 300 ℃ 까지 증가시키며 수소화공정을 진행하였다. 다시 동일한 수소분위기에서 튜브로내 온도를 810 ℃ 까지 증가시킨 상태에서 각각 15 분(실시예 1-1), 30 분(실시예 1-2), 60 분(실시예 1-3) 동안 유지함으로써 α-Fe + Fe_2B + NdH_x 으로 완전히 상분해공정이 완료되도록 하였다.

[0066] 상분해공정이 완료된 후, 동일한 튜브로내 온도에서 수소방출 제어시 수소방출공정 및 재결합공정을 별도로 분리하여 진행하였으며, 수소방출공정에서는 튜브로 내의 수소압력을 200 torr 에서 5 분 동안 유지한 후, 다시 10^{-5} torr 까지 진공배기 하면서 재결합공정을 완료하였다.

[0067] **<실시예 2>**

[0068] 본 발명의 R-Fe-B계 희토류 자성분말의 제조 Ⅱ

[0069] 수소화공정 단계 및 상분해공정 단계의 튜브로내 수소 압력이 0.3 atm, 유지 시간은 각각 60 분(실시예 2-1), 120 분(실시예 2-2), 180 분(실시예 2-3)인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 R-Fe-B계 희토류 자성

분말을 제조하였다.

[0070] **<실시예 3>**

[0071] R-Fe-B계 희토류 본드자석의 제조

[0072] 상기 실시예 2-3의 분말을 50 내지 500 ㎛ 크기로 분쇄한 후, 에폭시 수지를 2.0 내지 3.0 중량% 첨가하여 혼합물을 제조하였다. 이 후, 상기 혼합물을 통상적인 성형기를 사용하여 성형하여 원하는 형태의 R-Fe-B계 희토류 본드자석을 제조하였다.

[0073]

[0074] **<비교예 1>**

[0075] 소결자석 스크랩(scrap) 분말의 제조

[0076] 출발원료로서 희토류 소결자석 제조공정에서 발생하는 공정스크랩, 불량품 혹은 폐기되는 제품에서 회수된 희토류 소결자석 제품을 핸드밀(handmill)의 방법으로 50 내지 150 ㎛ 크기로 분쇄하였다.

[0077] **<비교예 2>**

[0078] 비교예 1의 분말을 사용한 본드자석의 제조

[0079] 상기 비교예 1의 분쇄된 분말에 에폭시 수지를 2.0 내지 3.0 중량% 첨가하여 혼합물을 제조하였다. 이 후, 상기 혼합물을 통상적인 성형기를 사용하여 성형하여 원하는 형태의 R-Fe-B계 희토류 본드자석을 제조하였다.

[0080] **<실험예 1>**

[0081] 본 발명에 따른 희토류 자성분말의 자기력 특성 분석

[0082] 실시예 1 및 2에 따라 제조된 희토류 자성분말을 50 내지 150 ㎛ 크기로 분쇄한 후 시료진동형 자력계(모델명 : EM7-HV, 제조사 : Lake Shore/미국)를 이용하여 무 정렬 또는 1 T 자장 중에 정렬한 후 자기특성을 측정하였고, 이를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0083]

구분	상분해 공정조건		자정정렬 유/무	잔류자속밀도	보자력
	수소압력 (atm)	시간 (분)		Br(kGe)	iHc(kOe)
실시예 1-1	1.0	15	무	7.20	9.12
			유	7.22	9.30
실싱예 1-2	1.0	30	무	7.16	10.57
			유	7.19	10.73
실시예 1-3	1.0	60	무	7.12	12.05
			유	7.20	12.10
실시예 2-1	0.3	60	무	7.11	6.80
			유	11.45	6.25
실시예 2-2	0.3	120	무	7.21	8.12
			유	11.40	7.68
실시예 2-3	0.3	180	무	7.20	8.50
			유	11.43	8.01

[0084] 상기 표 1을 통해, 상분해공정 단계시 일정한 수소압력하에서 유지시간 변화에 따라 분말의 자기특성이 증가함을 알 수 있고, 자장정렬이 되어 있을 때 더욱 높은 값을 가지는 것을 알 수 있었다. 또한, 실시예 1-3과 실시예 2-1을 비교해 보면, 상분해공정 단계의 유지시간이 동일할 때 튜브로내 수소압력이 0.3 atm일 때 보다 자기특성이 증가하는 것으로 나타났다. 이로부터, 상분해공정 단계의 수소압력과 유지시간 변수를 조절한 효율적인

공정으로 최적의 자기특성을 보유하는 희토류 자성분말을 얻을 수 있다.

[0085] **<실험예 2>**

[0086] 희토류 소결자석 스크랩 분말의 자기특성 분석

[0087] 본 발명의 HDDR 공정을 거치지 않은 희토류 소결자석 스크랩 분말을 시료진동형 자력계(모델명 : EM7-HV, 제조사 : Lake Shore/미국)를 이용하여 무 정렬 또는 1 T 자장 중에 정렬한 후 자기특성을 측정하였고, 이를 표 2에 나타내었다.

표 2

[0088]

구분	자장 정렬 유/무	잔류자속밀도, Br(kGe)	보자력, iHc(kOe)
비교예 1	무	6.00	8.01
	유	11.89	5.74

[0089] 상기 표 2를 통하여, 희토류 소결자석 스크랩 분말은 무정렬일 때는 보자력은 높지만 잔류자속밀도가 낮았고, 자장 중에 정렬했을 때는 잔류자속밀도는 높지만 보자력이 낮게 나타나는 것을 알 수 있다.

[0090] **<실험예 3>**

[0091] 본드자석의 자기력 특성 분석

[0092] 실시예 3에 따라 제조된 R - Fe- B계 희토류 본드자석의 자기특성을 B-H 트레이서(B-H tracer, PERMAGRAPH L, Magnet physik/독일)를 이용하여 측정하였고, 이를 동일한 장치로 측정한 비교예 2의 본드자석의 자기특성과 비교하였고, 이의 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

표 3

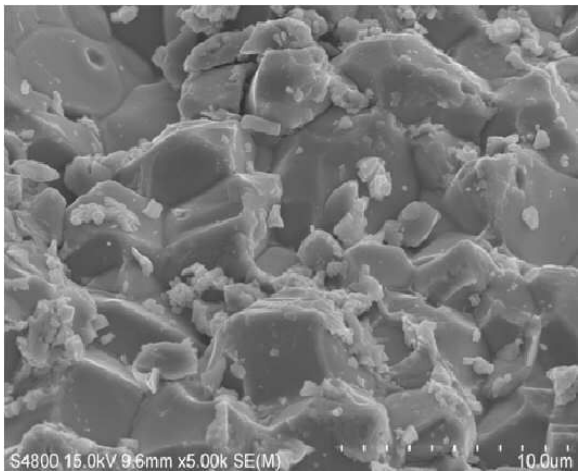
[0093]

구분	본드자석 제조조건			잔류자속밀도	보자력
	사용된 분말	에폭시 함량(중량%)	밀도(g/cc)	Br(kGe)	iHc(kOe)
실험예 3-1	실시예 2-3	2.5	6.0	5.18	10.67
실험예 3-2	비교예 1-1	2.5	6.0	3.45	2.46

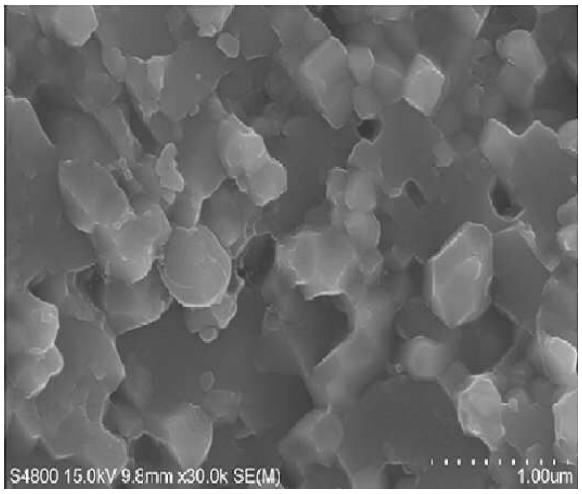
[0094] 상기 표 3을 통하여, 본 발명의 HDDR 공정을 거쳐 제조된 희토류 자성분말을 사용한 본드자석의 경우 소결자석 스크랩을 바로 분쇄하여 제조된 희토류 자성분말과 비교할 때, 잔류자속밀도에서는 큰 차이가 없지만, 보자력 측면에서는 현저히 높은 자기력을 보유함을 알 수 있다. 이는 소결자석 스크랩 분쇄시 산화 또는 기계적 잔류응력 등과 같은 자기적인 결함이 발생하여, 결과적으로 보자력이 저하된 것을 알 수 있다.

도면

도면1


S4800 15.0kV 9.6mm x5.00k SE(M)
10.0um

도면2


S4800 15.0kV 9.8mm x30.0k SE(M)
1.00um