



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년10월16일
(11) 등록번호 10-0863809
(24) 등록일자 2008년10월09일

- (51) Int. Cl.
B22F 3/24 (2006.01) H01F 1/053 (2006.01)
H01F 1/08 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2007-7009967
- (22) 출원일자 2007년05월01일
심사청구일자 2007년05월01일
번역문제출일자 2007년05월01일
- (65) 공개번호 10-2007-0074593
- (43) 공개일자 2007년07월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2005/022963
국제출원일자 2005년12월14일
- (87) 국제공개번호 WO 2006/064848
국제공개일자 2006년06월22일
- (30) 우선권주장
JP-P-2004-00365088 2004년12월16일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP01934899 B*
JP62074048 A
JP14105503 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
도꾸리쯔교세이호징 가가꾸 기쥬쯔 신히꼬 기꼬
일본 사이따마켄 가와구찌시 혼쵸 4쵸메 1방 8고
오사카 유니버시티
일본, 오사카, 수이타-시, 야마다오카, 1-1
- (72) 발명자
마치다, 케니치
일본 565-0871 오사카, 수이타-시, 야마다오카,
1-1, 오사카유니버시티, 씨/오
스즈키, 슌지
일본 437-1216 시즈오카, 아이와타-군, 후쿠데-
쵸, 이시키, 94
- (74) 대리인
홍성표

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 장창국

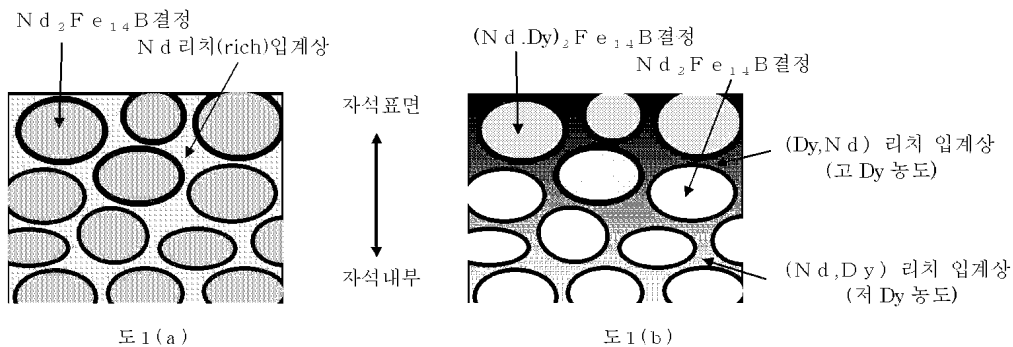
(54) 입계개질한 Nd-Fe-B계 자석의 제조방법

(57) 요약

종래의 방법에서는 Dy 금속 등을 소결자석의 결정 입계부에 선택적으로 존재시켜 보자력의 향상을 실현하고 있지만, 스퍼터링 등의 진공조를 이용한 물리적인 성막법에 따르기 때문에 대량의 자석 처리를 실시하는 경우의 양산성에 어려운 점이 있었다. 또한, 성막 원료로서 고가이면서 고순도인 Dy 금속 등을 이용할 필요성이 있는 점에서 자석비용(cost)에 문제가 있다.

M 금속원소(단, M은 Pr, Dy, Tb, 또는 Ho)의 불소화물, 산화물, 또는 염화물을 환원처리하는 것에 의해, Nd₂Fe₁₄B 주결정(main crystal)의 주위를 에워싼 Nd리치(rich) 결정입계상을 가지는 Nd-Fe-B계 소결자석체 표면으로부터 그 입계상으로 M 금속성분을 확산침투시키는 것을 특징으로 하는 Nd-Fe-B계 자석의 입계개질 방법.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

M 금속원소(단, M은 Pr, Dy, Tb, 또는 Ho)의 불소화물, 산화물, 또는 염화물을 환원처리하는 것에 의해 Nd₂Fe₁₄B 주결정(main crystal)의 주위를 에워싼 Nd리치(rich) 결정입계상을 가지는 Nd-Fe-B계 소결자석체 표면으로부터 그 입계상으로 M 금속원소를 확산침투시키는 것을 특징으로 하는 Nd-Fe-B계 자석의 입계개질 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 환원처리는 화학적 환원제를 이용하는 것을 특징으로 하는 Nd-Fe-B계 자석의 입계개질 방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 화학적 환원제가 Ca 금속 또는 Mg 금속 또는 이들의 수소화물인 것을 특징으로 하는 Nd-Fe-B계 자석의 입계개질 방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서, 화학적 환원제로서 Ca 금속 또는 Mg 금속을 이용하고, M 금속원소의 불소화합물, 산화물, 또는 염화물의 용점 강하제를 가하여 액상으로 환원처리하는 것을 특징으로 하는 Nd-Fe-B계 자석의 입계개질 방법.

청구항 5

M 금속원소의 불소화물, 산화물, 또는 염화물과, Li 금속 또는 Ba 금속, 또는 이들의 염류(鹽類)를 가열용융하고, 자석체를 음극으로 하고, 금속 또는 합금 또는 흑연(黑鉛)을 불용성 양극으로 하여 용융염 전해에 의해 환원처리하는 것을 특징으로 하는 청구항 1 기재의 Nd-Fe-B계 자석의 입계개질 방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서, 불용성 양극을 대신하여, M 금속원소의 금속/합금을 가용성 양극으로 하여 이용하는 것을 특징으로 하는 Nd-Fe-B계 자석의 입계개질 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 환원처리를 산소농도가 1용적% 이하의 저 산소 분위기에서 실시하는 것을 특징으로 하는 Nd-Fe-B계 자석의 입계개질 방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 환원처리 후 연달아 시효처리하는 것을 특징으로 하는 Nd-Fe-B계 자석의 제조방법.

청구항 9

청구항 1의 방법에 의해 얻어진 자석의 표면층을 제거하는 것을 특징으로 하는 Nd-Fe-B계 자석의 제조방법.

청구항 10

청구항 1의 방법에 의해 얻어진 자석을 복수개의 자석으로 재단(裁斷)하는 것을 특징으로 하는 Nd-Fe-B계 자석의 제조방법.

청구항 11

삭제

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 Nd-Fe-B계 자석의 결정립계상에 Dy 또는 Tb원소 등을 자석표면으로부터 확산침투시켜 입계개질한 양산성이 우수한 고성능 자석의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 희토류원소-철-붕소계 자석은 하드디스크 드라이브(hard disc drive)의 보이스 코일 모터(VCM)나 자기단층촬영장치(MRI)의 자기회로 등에 넓게 사용되고 있고, 최근에는 전기자동차의 구동모터로도 응용범위가 확대되고 있다. 특히, 자동차 용도에는 내열성이 요구되어, 150~200℃의 환경 온도에서의 고온감자(高溫減磁)를 피하기 위해 높은 보자력을 가지는 자석이 요구되고 있다.

<3> Nd-Fe-B계 소결자석은 Nd₂Fe₁₄B 화합물 주상(主相,main phase)을 Nd 리치(rich)한 입계상이 에워싼 미세구조로 이루어지고, 이들 주상 및 입계상의 성분 조성이나 사이즈 등이 자석의 보자력의 발현에 중요한 역할을 담당하고 있다. 일반적인 소결자석에 있어서는 Nd₂Fe₁₄B 화합물보다 이방성 자계(異方性磁界)가 큰 Dy₂Fe₁₄B 또는 Tb₂Fe₁₄B 화합물의 자기적 성질을 이용하여, 자석 합금속에 Dy나 Tb를 수(數)질량% ~ 십(十)질량% 정도 함유시킴에 따라 높은 보자력을 실현하고 있지만, Dy나 Tb의 함유량의 증가에 의해 포화자화(飽和磁化)의 급격한 감소를 초래하여 최대 에너지적((BH)_{max})과 잔류자속밀도(Br)을 저하시키는 문제가 있었다. 또한, Dy나 Tb는 희소자원인 반면으로는 Nd와 비교하여 수배(數倍) 고가의 금속이기 때문에 그 사용량을 절감할 필요가 있었다.

<4> Nd-Fe-B계 소결자석의 잔류자속밀도의 저하를 억제하면서 보자력을 향상시키기 위해서는, 역자구(逆磁區)의 발생원이 되기 쉬운 결정립계나 자석표면층을 청정화하여 자기적으로 강화하는 것이 바람직하고, Dy나 Tb 등을 Nd₂Fe₁₄B 주상 내(內)가 아닌 입계상에 우선적으로 존재시키는 것이 유효하다는 것이 알려지고 있다.

<5> 예를 들면, 소결자석을 제작할 때에 Nd₂Fe₁₄B를 주(主)로 하는 합금과, Dy 등을 많이 함유하는 합금을 별도로 제작하여, 각 분말을 적정비율로 혼합하여 성형 소결함에 의해 보자력을 향상시키는 방법이 알려지고 있다(특허문헌 1,2, 비 특허문헌 1).

<6> 또한, 소결자석의 제조공정 중의 방법과 달리, 얻어진 소결체의 처리에 의한 방법으로서, 미소미세(微小微細)한 Nd-Fe-B계 소결자석 성형체의 표면 및 입계상에 희토류 금속을 도입하여 자기특성을 회복하는 방법(특허문헌 3,4)이나, 소형으로 가공된 자석표면에 스퍼터(sputter)에 의해 Dy 또는 Tb 금속을 피착(被着)시켜 고온 열처리에 의해 Dy 또는 Tb를 자석 내부로 확산하는 방법(비 특허문헌 2,3)이 보고되어 있다. 더욱이, Dy를 Nd-Fe-B계 소결자석의 입계로 확산시키는 방법으로서, 스퍼터막을 가열하는 방법(특허문헌 5), Dy 산화물 또는 불소화물의 미(微)분말을 자석에 도포하고 난 후, 표면확산처리와 시효(時效)처리를 실시하는 방법이 보고되고 있다(비 특허문헌 4).

<7> 특허문헌 1 : 특개소 61-207546호 공보

<8> 특허문헌 2 : 특개평 05-021218호 공보

<9> 특허문헌 3 : 특개소 62-74048호 공보

<10> 특허문헌 4 : 특개 2004-296973호 공보

<11> 특허문헌 5 : 특개평 01-117303호 공보

<12> 비 특허문헌 1 : M.Kusunoki et al. 3rd IUMRS Int.Conf.On Advanced Materials, p.1013(1993)

<13> 비 특허문헌 2 : K.T.Park et al.Proc.16th Workshop on RareEarth Magnets and Their Application,Sendai,p.257(2000)

<14> 비 특허문헌 3 : 마찌다(町田) 외(他) 분체분말야금협회 평성16년도 춘계대회 강연개요집, p.202(2004)

<15> 비 특허문헌 4 : 나까무라 하지메(中村 元) IEEJ Journal,Vol.124,No.11, pp.699-702(2004)

발명의 상세한 설명

<16> (발명의 개시)

<17> (발명이 해결하려고 하는 과제)

- <18> 상기의 특허문헌 1,2에는 2개의 합금을 출발원료로 하여 Nd₂Fe₁₄B 주상보다 그것을 둘러싼 Nd리치(rich) 입계상에 의해 많은 Dy원소 등을 분포시켜, 그 결과로서 잔류자속밀도의 저하를 억제하면서 보자력의 향상이 얻어지는 소결자석의 예가 나타나 있다. 그러나, Dy 등을 많이 포함하는 합금제작에 별도의 공수(工數, effort)가 소요되는 점, Dy 등을 많이 포함하는 합금은 Nd₂Fe₁₄B 조성 합금보다 각 단계에 산화하기 쉬우므로 더욱 산화방지가 필요한 점, 및 2개 합금의 소결과 열처리 반응을 엄밀하게 제어할 필요가 있는 점 등, 제조면에서 많은 과제가 있다. 더욱이, 이 방법에 의해 얻어진 자석에서는, 또한 수(數)~10질량% 전후의 Dy가 자석 속에 함유됨과 동시에 그 대부분이 Nd₂Fe₁₄B 주상 속에 함유되기 때문에 잔류자속밀도가 낮게 되어 있다.
- <19> 본 발명자들은 먼저, 자석표면에 Dy 또는 Tb금속을 스퍼터링 등에 의해 소정량 성막(成膜, film forming)한 후, 열처리에 의해 입계상을 선택적으로 경유하여 Dy 또는 Tb금속을 자석 내부까지 확산침투시키는 것으로 보자력을 효과적으로 향상시킬 수 있음을 알아내어, 이 방법에 관한 발명에 대해 특허출원했다(특원2003-174003;특개2005-11973호 공보, 특원2003-411880;특개2005-175138호 공보).
- <20> 이 방법들에서는 Dy금속 등을 소결자석의 결정립계부에 선택적으로 존재시켜서 보자력의 향상을 실현하고 있지만, 스퍼터링 등의 진공조(眞空槽, vacuum vessel)를 이용한 물리적인 성막법에 의하기 때문에 대량의 자석 처리를 실시하는 경우의 양산성에 어려운 점이 있었다. 또한, 성막 원료로서 고가이면서 고순도의 Dy금속 등을 이용할 필요가 있는 점 등의 면에서 자석 비용(cost)에 문제가 있다.
- <21> (과제를 해결하기 위한 수단)
- <22> 본 발명자들은, 먼저의 각 발명을 통해 알게 된 사실에 의거하여, 고가의 Dy나 Tb금속을 성막 원료로 사용하지 않고, 보다 저렴하고 자원적으로 구하기 쉬운 그 산화물이나 불소화물 등의 화합물을 이용하여, 복잡한 진공조를 이용하지 않고 한번에 대량의 자석제품의 입계개질 처리가 가능한 양산(量産)에 적절한 제조방법의 개발에 성공했다.
- <23> Nd-Fe-B계 소결자석에서 Nd₂Fe₁₄B 주상을 둘러싼 결정립계상 속에 Dy나 Tb 등을 고농도로 존재시키는 것, 즉 입계개질에 의해 높은 보자력이 얻어진다. 본 발명자들은 잔류자속밀도를 저하시키지 않고 보자력을 효과적으로 증가시키는 원리와 방법에 관한 발명을 특원2003-174003, 특원2003-411880의 각 명세서에 개시하고 있다. 본 발명에 있어서도 이 원리가 응용되어, Nd보다 자기이방성이 큰 Dy나 Tb 등의 금속성분을 그 화합물에서 Nd-Fe-B계 자석표면으로 환원석출시킴과 동시에 자석 표면에서 내부의 결정립계로 확산침투시키는 것이다.
- <24> 이 방법에서는 확산침투 후에 자석표면에 Dy나 Tb 등의 성분이 피막으로 잔재하기도 하나, 자석의 자기특성을 개선 또는 향상시키는 것을 목적으로 하여, Ni나 Al코팅 등의 내식성 피막을 형성하는 종래의 방법과는 다른, Dy나 Tb 등의 성분을 자석표면에서 내부의 결정립계로 확산침투시키는 것이 중요하다.
- <25> 이 확산침투처리에 의한 자기특성 향상의 매카니즘(mechanism)은 아래와 같이 설명된다.
- <26> 일반의 Nd-Fe-B계 소결자석의 내부는 크기 약 3~10 미크론(micron)의 Nd₂Fe₁₄B 주결정(main crystal)의 주위를 입계상(대략 10~100nm의 두께로 주로 Nd, Fe, O로 구성되고 Nd리치상(rich phase)으로 불리고 있음)이 둘러싼 구조를 이루고 있다. 이 자석의 보자력을 증가시키는 가장 일반적인 방법으로서, 원료 합금 속에, 예를 들면, 5 질량% 정도의 Dy를 첨가하여 소결하면, Dy는 주결정에도 입계상에도 균등하게 분산하고 보자력은 증가하는 반면, Dy가 Nd₂Fe₁₄B 주결정의 Nd의 20질량% 정도를 치환하여 잔류자화의 현저한 저하를 수반하기 때문에 높은 에너지 적(積)의 자석을 얻을 수 없는 상태가 된다.
- <27> 본 발명의 방법에서는 금속 화합물의 화학적 환원 또는 용융염 전해(電解) 환원에 의해 자석표면에 환원석출시킨 Dy 등의 M 금속원소가 환원처리 중에 자석 내부까지 확산침투하는 과정에서, Nd₂Fe₁₄B 주결정의 Nd와 거의 치환하지 않고 결정립계상에 선택적으로 풍부한 구조를 형성하는 것, 즉 입계가 개질되는 것이 확인되고 있다. 이 화학적 환원 또는 용융염 전해 환원을 이용하는 방법에서는, 예를 들면, Dy₂O₃의 산화물은 Ca성분과 반응하거나 또는 전해(電解)에 의해 전자가 제공되어 환원한 Dy가 생성하는 원리이기 때문에, 자석을 구성하는 Nd-Fe-B 성분과는 환원반응을 거의 일으키지 않으므로 자석에 손상을 주는 경우가 없다.
- <28> 한편, Dy₂O₃ 분말만으로 Nd-Fe-B 자석을 덮은 800~1000℃ 정도의 고(高) 온도에서 가열처리를 실시하는 것에 의해서도, Dy성분을 자석 내로 확산침투시킬 수 있다. 그러나, 이 경우는 환원제를 사용하지 않기 때문에 Dy₂O₃가 고온도에서 Nd-Fe-B 자석표면의 Nd성분과 서서히 반응함에 따라 Dy가 Nd와 결합하는 것에 의해 환원되고, 자석

표면층의 일부가 Nd 결손상태로 되어 보자력을 잃은 연자성(軟磁性)의 α-Fe나 DyFe₂상(相,Phase) 등이 부생(副生)하는 문제가 있어, 제조방법으로서 바람직하지 않다.

- <29> M 금속원소가 확산하는 깊이는 환원처리의 가열온도나 시간에 따라 변하여 표면으로부터 20마이크론~100마이크론(micron) 정도이다. 또한, 확산침투 후의 입계상의 구성은 M-Nd-Fe-O계인 것이 EPMA(Electron Probe Micro-Analyzer)의 분석결과로 확인되고, 입계상의 두께는 10~200nm 정도로 짐작된다.
- <30> 이와 같이, M 금속원소가 자석의 내부보다 표면부에 많이 존재하는 한편 Nd₂Fe₁₄B 주결정의 Nd는 M 금속원소에 의해 거의 치환되지 않기 때문에, 주결정 내(內)보다도 입계상에 선택적으로 M 금속원소가 풍부한 구조에 의해, 역자구의 발생이 억제되어 원래의 Nd-Fe-B계 자석의 보자력이 향상하는 증거가 되고 있다.
- <31> 본 발명에서는 Dy나 Tb 등의 산화물이나 불소화물 등의 화합물을 Ca환원제 또는 전해(電解)를 이용하여 고(高) 온도에서 가열하고 Dy나 Tb 등의 금속을 환원시키는 동시에 그 금속성분을 자석내부의 입계상에 선택적으로 확산침투시키는 것이 단일의 처리공정에서 용이하게 실현가능하다. Nd 리치(rich) 입계상의 용점은 Nd₂Fe₁₄B상의 용점(1000℃ 이상)과 비교하여 낮기 때문에 선택적으로 확산하기 쉽다.
- <32> (발명의 효과)
- <33> 본 발명에 의하면 Dy, Tb 등의 저렴한 화합물 원료를 이용하여 희토류 자석 표면에 Dy, Tb 등의 금속을 환원시켜 출하고, 자석 내부로 확산침투하는 것에 의해, 보자력의 대폭적인 향상을 이룰 수가 있고, 고 온도에서의 감자(減磁)를 큰 폭으로 개선할 수 있다. 따라서, 내열성을 필요로 하는 차 구동용 모터 등에 적합한 희토류 자석의 제조에 크게 공헌할 수 있다. 또한, Dy, Tb 등의 미세한 함유량에 있어서도 종래의 소결자석과 같은 정도의 보자력을 얻을 수가 있어, 희소한 자원문제의 해결에 기여한다.
- <34> (발명을 실시하기 위한 최선의 형태)
- <35> 이하, 본 발명의 Nd-Fe-B계 자석 및 그 제조방법을 더욱 상세하게 설명한다.
- <36> 본 발명에서 대상으로 하는 자석은 소결자석이다. Nd-Fe-B계 소결자석은 Nd₂Fe₁₄B 주상결정을 Nd 리치(rich)한 결정립계상이 에워싼 결정조직을 이루고, 전형적인 핵 발생형의 보자력 기구를 나타내기 때문에 본 발명 자석에 있어서 보자력 증가의 효과가 크다.
- <37> 소결자석은 원료합금을 수 마이크론으로 분쇄하고 성형, 소결하여 형성된다. Nd-Fe-B계 소결자석에서는 Nd량을 Nd₂Fe₁₄B 조성(=27.5 질량% Nd)보다 많게 하면 입계상이 형성되지만, 거기에 소결과정에서의 산화 등도 고려하면 29~30 질량% Nd가 실용적인 Nd 조성이다. 일반적인 소결자석에서는 Pr이나 Y 등이 불순물로서 또는 원가저감을 위해 포함되므로 모든 희토류 원소량은 28~35 질량% 정도에 있어서도 본원발명의 자기특성 향상 효과가 있다. 35%를 넘으면 입계상의 비율이 과잉으로 되어 보자력은 충분히 커지지만, 자속밀도를 이루는 Nd₂Fe₁₄B 주상의 비율이 상대적으로 감소하여 실용적인 잔류자속밀도나 최대 에너지적이 얻어질 수 없게 된다.
- <38> 본 발명의 방법은 Nd₂Fe₁₄B 주상결정을 입계상으로 에워싼 결정조직을 가지는 자석 모두에 적용되고, Nd-Fe-B 형성 성분뿐만 아니라, 그 외 부가적 성분, 예를 들면, 온도특성 개선용의 Co, 미세하고 균일한 결정조직을 형성하기 위한 Al이나 Cu 등이 첨가되어 있어도 상관없다. 또한, 본 발명의 방법은 근본으로 하는 자석의 자기특성이나 Nd 이외의 다른 희토류 원소첨가량에는 본질적으로 영향을 미치지 않으므로 미리 M 금속원소를 소결원료에 첨가하여 소결하는 것에 의해 주상 및 입계상에 M 금속원소를 함께 0.2 질량% 이상 10 질량% 이하 정도 함유하고 있는 고성능 소결자석에 대해서도 보자력의 효과적인 향상을 이룰 수 있다.
- <39> 자석표면에 공급하여 자석 내부로 확산침투하는 원소는 Nd-Fe-B계 자석을 구성하는 Nd보다도 자기이방성이 크고, 동시에 자석 내부의 주상을 에워싼 Nd 리치상 등에 용이하게 확산침투하는 것을 목적으로 하기 때문에 Pr, Dy, Tb, Ho에서 선택된 희토류 원소(이하, 적당히 「M금속」이라 함)를 단독 또는 복합하여 이용한다. 특히, Dy₂Fe₁₄B와 Tb₂Fe₁₄B 화합물의 이방성자계는, Nd₂Fe₁₄B의 그것과 비교하여 각각 대략 2배와 3배이므로, Dy나 Tb원소는 보자력 증가의 효과가 크다.
- <40> 자석표면에 상기 원소를 안정적으로 공급하는데에는, 원광석에서 분리정제한 희토류 금속 산화물, 희토류 금속 염화물, 또는 희토류 금속 불소화물을 용융염 전해 또는 화학적 환원제에 의해 환원한다 라고 하는 희토류 금속의 정련법(精鍊法)을 응용하는 것이 원리적으로 가능하다. 화학적 환원제로서는 Ca금속 또는 Mg금속 또는 이들의 수소화물이 적합하다. 이 화학적 환원 또는 용융염 전해 환원을 이용하지 않는 경우는 상술한 대로 Nd-Fe-B

자석 표면층의 일부가 변질되어 자성(磁性)을 잃을 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.

- <41> 본 발명에서는 M 금속화합물로부터 M 금속의 환원 및 자석 내부로의 M 금속의 확산을 기본적으로 동일한 공정으로 실시하는 것이 특징이다. 또한, 이 공정에 계속해서 그대로 500~600℃에서의 시효처리를 추가하고, 또는 다른 가열로를 이용한 시효처리를 추가하여 한층 더 보자력의 향상을 도모할 수 있다.
- <42> 본 발명에서는 고가의 M 금속을 이용하지 않고, 각종 희토류 금속의 정제과정에서 얻어진 M 금속원소의 산화물, 불소화물, 염화물의 1종 또는 2종 이상을 이용할 수 있다. 이 중, 산화물과 불소화물은 안정되어 공기 중에서 용이하게 처리할 수 있고, Ca 환원 후에는 각각 CaO나 CaF₂화합물로 되어 자석체의 표면으로부터 용이하게 분리가 가능하다.
- <43> 한편, 염화물은 환원반응의 조건이 적절하게 이루어지지 않는 경우에 자석과 반응하여 염소가스를 발생시키는 경우가 있어 주의가 필요하지만, 기본적으로 본 발명에서 이용가능하다.
- <44> M 금속화합물로부터 M 금속을 환원하는데에는 다양한 방법이 있지만, 이하 3종류의 대표적 제법(製法)의 어느 하나를 채용하는 것이 바람직하다.
- <45> <제1방법> 고상 환원법(固相還元法)
- <46> 원하는 형상으로 가공한 Nd-Fe-B계 자석체를 예를 들면, M 금속원소의 각종 화합물의 일례로서의 Dy₂O₃와 화학적 환원제인 CaH₂의 혼합분말 속에 매설하고, 경우에 따라 가볍게 눌러 굳혀 흑연, BN, 또는 스테인리스 강재(鋼製)의 도가니 등의 내열용기 내에 장전한다. 하기의 반응식에 따라 Dy₂O₃ 1몰(mol)에 대해 CaH₂환원제는 3몰 필요하게 되지만, Dy₂O₃을 완전히 환원하기 위해서는 3몰 상당량의 10~20%를 증량하는 것이 바람직하다. 환원반응은 아래의 기본식에 의해 이루어진다.
- <47> $Dy_2O_3 + 3CaH_2 \rightarrow 2Dy + 3CaO + 3H_2$
- <48> 이어서 이 내열용기를 Ar가스가 유통하는 분위기(爐)에 세트하고, 800~1100℃의 온도에서 10분~8시간 유지하고 냉각한다. 분위기 속의 산소농도는 Nd-Fe-B 소결자석을 제작하는 것과 같이 수~수십ppm 정도가 자석체의 산화를 억제하기 위해 바람직하지만, 반응장치에 진공 배기계를 부가할 필요가 있고, 매우 낮은 산소농도에 도달하는데 장시간을 요한다.
- <49> 이로 인해, 각각의 산소농도 조건하에서 자석체의 표면 산화상태와 자기특성을 실험적으로 조사한 결과, 산소농도가 1 용적%까지는 외관상 표면상태의 차이는 없고, 또한, 산소농도 1%의 분위기 속에서 처리한 경우는 산소농도 5ppm의 분위기 속에서 처리한 경우와 비교하여 보자력 등의 자기특성의 변동은 대략 2% 저하하는 정도 점에서 산소농도가 1 용적% 이하인 분위기 속에서 실시하는 것은 지장이 없다. 또한, 1 용적%를 넘으면 처리 중에서의 자석표면의 산화가 커지고, 보자력의 저하도 커지게 된다.
- <50> 상기의 분위기 및 온도조건에 있어서는 자석체 및 각 화합물 분말과 함께 용융하는 것 없이 고상(固相)으로 반응이 이루어질 수 있다. 800℃ 미만에서는 상기 식의 반응을 완료하는데 수십~백시간을 요하므로 적절하지 못하고, 1100℃를 넘는 경우에는 자석의 결정립경이 조대화(粗大化)되어 보자력이 저하된다. 따라서, 반응 온도는 800~1100℃로 하는 것이 필요하고, 보다 바람직하게는 850~1000℃이 좋다.
- <51> 이 반응에 의해 Dy금속은 환원되어 자석표면으로 석출되고, 동시에 Dy금속은 자석 내부의 결정립계상에 선택적으로 확산침투한다. 자석표면에는 확산되지 않고 표면에 고정된 Dy금속층이 형성된다.
- <52> 반응 후에는 자석체를 내열용기 속에서 꺼내 순수세정하여 건조하는 것에 의해 자석체 표면의 CaO분말이 제거되어 표면에 고정된 Dy금속층이 피복된 청정한 자석표면을 얻을 수가 있다. 또한, 상기 반응완료 후에 400~650℃에서 30분~2시간 정도의 시효처리를 추가하는 것에 의해 입계의 Nd리치상(rich phase)의 균일한 생성을 조장(助長)하고 보자력을 더욱 향상시키는 것이 가능하다. Nd리치상의 생성 온도 영역은 500~600℃이므로 400℃미만에서는 효과가 거의 없고, 650℃를 넘으면 그 상(相, phase)이 과대하게 성장하여 오히려 보자력의 저하를 일으키기 때문에 시효처리를 추가하는 경우의 온도범위는 400~650℃로 하는 것이 좋다.
- <53> 이렇게 해서 얻어진 자석은 상기의 입계개질 처리의 원리에서 기술한 바와 같이, Dy 금속성분이 자석표면에서 내부로 확산침투하여, 결정립계상에 Dy원소가 부화한 구조로 되어 있다. 이 표면층은, Dy금속 또는 자석 속의 Nd와 Fe가 일부 반응에 의해 채워진 Dy리치한 층으로 되어 있기 때문에, Nd₂Fe₁₄B 보다 공기 중에서 안정되므로,

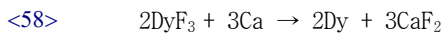
수십 ℃이면서 비교적 저습도(低濕度) 환경하에서 사용하는 경우에는 니켈도금이나 수지도장(塗裝) 등의 방청막을 생략하는 것도 가능하다.

<54> <제2방법> 액상환원법(液相還元法)

<55> 예를 들면, M 금속화합물의 일례로서 DyF₃분말과 LiF분말과 화학적 환원제인 Ca 금속입(金屬粒)을 혼합한 것을 흑연(黑鉛) 도가니 등의 내열용기 내에 장전하고, 그 속에 Nd-Fe-B계 자석체를 매몰시킨다. 이 내열용기를 상기 제1의 방법과 동일한 분위기로(爐)에 세트하고, 850~1100℃의 온도에서 5분~1시간 정도 유지하여 냉각한다.

<56> 이 조건에서는, Ca 금속을 용융시킴과 동시에 M 금속원소의 불소화물, 산화물 또는 염화물의 용점 강하제(降下劑)의 역할을 하는 LiF를 이용하여 용융체를 형성하면서 액상에서 반응을 진행시킨다. 동일하게 LiF로 용점을 강하시켜 이용되는 염류(鹽類)로는 K나 Na의 불소산염, 탄산염, 질산염, 수산화물 등을 사용할 수 있다. 이에 의해, 제1방법에서의 반응과 동일하게 Dy금속의 환원이 일어나 자석표면의 Dy 금속의 환원석출과 자석 내부로의 확산이 동시에 일어난다. 자석표면에는 확산되지 않고 표면에 고정된 Dy 금속층이 형성된다.

<57> 이 경우의 기본적인 환원반응은 아래의 식에 의해 이루어지고, LiF는 직접적으로는 Dy의 환원반응에는 관여하지 않는다.



<59> 반응 후에는, 자석체를 꺼내어 초음파를 가하면서 순수세정하여 건조하는 것에 의해 CaF₂가 제거되고 표면에 고정된 Dy 금속층이 피복된 자석표면을 얻는 것이 가능하다. 이렇게 해서 얻어진 자석은 제1의 방법과 동일하게, 상기의 입계개질 처리원리에서 기술한 바와 같이, Dy 금속성분이 자석표면에서 내부로 확산침투하여, 결정립계상에 Dy원소가 풍부한 구조로 되어 있다.

<60> <제3방법> 용융염 전해환원법

<61> 예를 들면, TbF₃분말과 LiF분말, 및 용점을 약 1000℃이하로 강하시킨 Ba 등의 금속염류 등을 도가니 등의 내열용기 내에 장전한다. 음극에는 스테인리스 강재(鋼製)의 바구니(basket)를 사용하여, 그 속에 자석체를 넣고, 양극에 흑연, 불용성의 Ti, Mo 등의 금속 또는 합금 봉 등을 사용하여, 음극 및 양극을 내열용기 내에 매설시켜, 내열용기를 Ar가스가 유통하는 분위기로에 세트하고, 800~1000℃에서 용융물을 생성시켜 1~10V 정도, 0.03~0.5A/cm² 정도의 전류밀도로 5분~1시간 정도 전해를 실시하고, 전해를 정지하여 냉각한다.

<62> 양극으로서 불용성 금속/합금 대신에, M 금속을 가용성 양극으로 사용해도 좋다. 그 경우에는, 자석표면에 환원석출되는 M 금속은 산화물이나 불소화물 원료로부터 환원된 것과 양극성분이 용해하여 전해석출된 것과 합성한 것이 된다.

<63> 이용하는 Li금속 또는 Ba금속 또는 그들 염류(鹽類)의 종류와 양에 의해 용융물의 생성온도가 다르지만, 용융 후에는 신속히 스테인리스 강재의 망(mesh(net))을 전후진이나 회전시켜 자석체로의 Tb 금속의 환원 확산을 일률없이 실시할 수 있도록 한다. 이 경우의 환원반응은 전해공정에서 Tb 이온이 음극이 되는 자석체에 도달하고, 거기서 전자를 받는 것에 의해 금속 Tb를 생성하고, 자석체 표면의 Tb 금속의 환원석출과 자석 내부로의 확산이 이루어진다. 자석표면에는 확산되지 않고 표면에 고정된 Tb 금속층이 형성된다.

<64> 반응 후에는, 망 바구니(mesh(net) basket)로부터 자석체를 꺼내어 순수세정하고 건조하여, 표면에 고정된 Tb 금속층이 형성된 자석체를 얻을 수가 있다. 이렇게 하여 얻어진 자석은 제1, 제2의 방법과 동일하게, 상기의 입계개질 처리원리에서 기술한 바와 같이, Tb 금속성분이 자석표면으로부터 내부로 확산침투하고, 결정립계상에 Tb 원소가 풍부한 구조로 되어 있다.

<65> 자석표면에 환원석출된 M 금속의 양에 대해서는 상기 제 1~제 3의 방법에서 온도와 처리시간을 변경하는 것에 의해 용이하게 조정할 수 있다. 본 발명의 방법에 있어서, 고온 환원반응을 이용하기 위해 자석체 표면에 환원석출된 M 금속은 석출됨과 동시에 일부는 자석 내부로 확산침투하여 표면의 M 금속만의 두께를 명확하게 판정하는 것이 어렵다.

<66> 도 1은 종래의 소결자석의 단면 (a)와 본 발명의 소결자석의 단면 (b)의, 결정 조직의 모형도이다. 도 1(a)에서, 종래의 소결자석은 Nd₂Fe₁₄B 결정립을 Nd리치 입계상이 에워싼 조직을 이루고, Dy원소를 소량 함유하는 경우도 Dy원소는 Nd₂Fe₁₄B 결정립과 Nd리치 입계상 각각에 분배되어 존재하고, 또한, 자석 내부와 표면에 의한 조직구조에 차이는 없다. 그러나, 본 발명의 소결자석의 단면 (b)에 의하면, 자석표면으로부터 확산되어 침

입하는 Dy원소는 표면층의 극히 일부의 Nd₂Fe₁₄B 결정 내에 침입하지만 내부의 대부분의 Nd₂Fe₁₄B 결정 내에는 침입하지 않는 한편, Nd리치 입계상에 그 대부분이 침입하여 자석표면 측에 두텁게, 내부로 갈수록 다소 얇게 존재하는 농도 기울기를 갖는 조직구조가 된다.

- <67> 도 2는 대표적인 본 발명 시료 (4)의 EPMA 화상에서의 Dy원소의 분포상태를 나타내고 있다. Nd₂Fe₁₄B 결정립 속에는 자석 최표면의 1층 또는 2층에 있어 M 금속원소가 침투하고 있음에 불과하고, 자석체의 표면에서 내부를 향해 약 3~6 μ m의 깊이까지 존재하는 Dy금속층과, Dy금속층의 바로 아래에서 40~50 μ m의 깊이까지 존재하는 Dy금속의 확산층이 확인된다. 이와 같이, 본 발명의 환원 확산법에서는 자석 최표면 수층(數層)의 Nd₂Fe₁₄B 주상결정 내에는 M 금속원소가 침입하지만, 대부분의 주상결정에는 실질적으로 새로운 M 금속원소는 도입되지 않으므로, 잔류자속밀도의 저하가 억제되어 M 금속원소가 결정입계에 선택적으로 침투하기 때문에 보자력의 향상이 이루어진다.
- <68> 자석의 보자력은 입계개질 처리 후의 도 2에 나타낸 바와 같이 자석 단면의 깊이 방향으로 M 금속원소의 농도 기울기를 가지는 조직구조에 의해 영향을 받아, 확산층의 깊이가 클수록 큰 보자력이 얻어진다. 한편, M 금속원소를 확산침투시키면, 입계상의 두께(폭)는 수십 %정도 확대되지만, 이 확산층 부분의 입계상의 두께가 두꺼움과 동시에 확산층의 깊이가 깊어질수록 M 금속성분을 다량으로 포함하게 되어 잔류자속밀도의 저하를 가져온다. 따라서, 잔류자속밀도의 저하를 억제하면서 보자력의 대폭적인 증가를 달성하는데에는, M 금속원소가 과잉이 되지 않도록, 사용하는 M 금속원소 화합물의 양과 반응온도와 시간을 적정(適正)하게 제어하는 것이 중요하다.
- <69> 일반적으로 이와 같은 조건을 만족시키는데에는, 자석체로 확산된 부분 및 확산되지 않고 표면에 금속층으로 고정되어 있는 부분을 합친 전체 M 금속성분이 자석의 전체 질량에 대해 차지하는 비율이 0.1~10 질량%인 것이 필요하고, 0.2~5 질량%가 고성능의 자기특성을 얻는데 알맞다.
- <70> 자석의 전체 질량에 대해 차지하는 비율이 1 질량% 정도인 소량의 Dy를 단시간 확산침투시킨 경우는 보자력이 수십% 증가해도 잔류자속밀도의 저하가 무시해도 될 만큼 작기 때문에, 최대 에너지적(BHmax)은 처리전에 비해 동등하거나 약간 증가하고, 감자곡선의 각형성(squareness)도 다소 향상된다. 또한, 2~3 질량% 정도의 Dy 함유량에 있어서는 잔류자속밀도가 약간 저하하지만, 입계상으로의 Dy침투가 충분히 이루어지기 때문에 감자곡선의 각형성이 향상된 결과, 상술한 것과 동일하게 최대 에너지적은 처리 전과 비교해서 동등하거나 다소 증가한다.
- <71> 더욱이, M 금속원소를 이용하여 효과적인 보자력 향상을 실현하는 다른 방법으로서, 비교적 다량의 M 금속원소를 자석표면에 공급하고 환원 확산처리를 장시간 실시하는 것에 의해, 자석 내의 깊은 부분까지 M 금속원소를 자석의 전체 질량에 대해 차지하는 비율이 2~4 질량% 정도가 되도록 침투시킨 후, M 금속원소가 과잉으로 잔류자속밀도가 저하한 자석표면층을 제거하는 것도 가능하다. 환원확산 후 표면을 0.05mm 정도 이하로 깎은 경우에는 깎음에 의한 보자력의 감소경향이 거의 없고, 또한, 잔류자속밀도는 깎여도 변하지 않는다.
- <72> 자석표면층의 제거법으로는, 평면 또는 원통 연삭반에 의한 표면 연삭 방법 등을 이용할 수 있다. 또한, 산(酸)을 이용하여 표면층을 용해 제거하는 것도 가능하지만, 그 경우에는 충분히 알칼리 중화(中和)나 세정을 실시하는 것이 필요하다.
- <73> 또한, 그 후에는 다시 그 자석을 재단하여 소정의 형상수치를 이룬 자석을 복수개 제작하는 방법을 채용하는 것도 가능하다. 재단은 절단날의 외주부(外周部)에 다이아몬드나 GC(Green Corundum)지립(砥粒, Abrasives)을 고착시킨 원반형의 절단날을 이용하여, 자석편을 고정하고 나서 한장 한장 자석을 절단하거나 또는 복수장의 날을 부착한 절단기(Multi Saw)에 의해, 동시에 복수개를 재단해도 좋다.
- <74> 예를 들면, 두께가 1mm이하인 자석에 입계개질 처리를 실시하는 경우에는, 소량의 M 금속원소를 이용한 단시간 처리로 원하는 자기특성을 얻는 것이 용이하지만, 두께가 5에서 10mm정도의 자석에서는 M 금속원소를 자석 깊은 곳까지 침투시켜, 자석 전체를 거의 균질한 조직상태로 하는 것이 필요하다. 그 후에 재단을 실시하는 것에 의해, 자석 제조공정에서의 프레스 성형 횟수를 절감하는 것도 알맞은 방법이다.

실시예

- <83> (실시예 1)
- <84> 이하, 본 발명을 실시예에 따라 상세하게 설명한다.
- <85> Nd_{12.5}Fe_{79.5}B₈ 조성의 합금 잉곳(Ingot)으로부터 스트립캐스트(strip-cast)법에 의해 두께 약 0.2mm의 합금 박편

을 제작했다. 이어서, 이 박편을 용기 내에 가득 채우고 300kPa의 수소가스를 실온에서 흡장(吸藏)시킨 후 방출시키는 것에 의해 크기 0.1~0.2mm의 부정형 분말을 얻고, 계속해서 제트밀(jet mill) 분쇄를 하여 약 3 μ m의 미분말을 제작했다. 이 미분말을 금형에 충전하고, 800kA/m의 자계를 인가하면서, 100MPa의 압력을 가하여 성형하고, 진공로에 장전(裝填)하여 1080℃에서 1시간 소결을 했다. 이 소결체를 절단가공해서, 5mm×5mm×3mm의 두께 방향으로 이방성을 가진 판형(板狀) 시료를 복수 개 제작하고, 그중 하나를 그대로 비교예 시료 (1)로 했다.

<86> 다음에, Dy₂O₃분말 2g과 CaH₂분말 0.7g을 혼합한 것을 스테인리스 강제의 도가니(crucible)에 장전하고, 상기의 판형 시료를 매설시켜, Ar가스를 유통하는 분위기로(爐)에 세트했다. 로(爐) 온도를 제어해 도가니 내의 최고온도를 700, 800, 900, 1000, 1100, 1150℃로 하고, 유지시간을 각 1시간으로 해서 Dy금속의 고상(固相)환원과 확산침투 처리를 실시하여 냉각했다.

<87> 모니터 계측한 분위기로(爐) 내의 산소농도는 반응개시에서 종료까지의 간격 0.05~0.2 용적%였다. 각 시료를 도가니에서 꺼내 자석체 표면의 CaO분말을 브러쉬로 제거한 후, 초음파를 가하면서 순수세정을 실시, 알코올로 수분을 치환하여 건조하고, 가열처리 온도 700~1150℃의 순서에 따라 본 발명 시료 (1)~(6)으로 했다.

<88> 각 시료의 자기특성은 판 두께 3mm의 방향으로 4.8MA/m의 펄스(pulse) 착 자(着磁)를 한 후, 진동시료형 자력계(VSM; Vibrating Sample Magnetometer)를 이용해서 측정했다. 또한, 측정 후에는 각 시료를 분쇄하여 ICP(Inductively Coupled Plasma)분석을 하고, 각 시료 속에 포함되는 Dy량을 측정했다. 표 1에 각 시료의 자기특성값과 Dy량을 나타낸다. 또한, Dy금속이 막으로서 석출되어 확산하지 않는 경우를 임의로 상정(想定)하여 석출량을 막 두께로 계산하면, 본 발명 시료 (1)은 0.3미크론, 본 발명 시료 (6)은 3.4미크론에 상당한다. 또한, 도 3에 각 시료의 보자력과 잔류자속밀도를, 도 4에 각 시료의 Dy량을 그래프화하여 나타낸다.

표 1

시료	처리온도 (℃)	Hcj (MA/m)	Br (T)	(BH)max (kJ/m ³)	Dy (질량%)
비교예(1)	—	0.93	1.41	362	0
본발명(1)	700	1.02	1.41	364	0.05
본발명(2)	800	1.23	1.40	373	0.16
본발명(3)	900	1.36	1.39	384	0.31
본발명(4)	1000	1.44	1.40	375	0.37
본발명(5)	1100	1.41	1.39	371	0.46
본발명(6)	1150	1.27	1.34	351	0.57

<90> 도 3에서 분명히 나타나는 바와 같이, 본 발명 시료 (1)~(6)은 모두 미처리의 비교예 시료 (1)과 비교하여 잔류자속밀도(Br)의 저하가 거의 나타나지 않고, 명백하게 보자력(Hcj)의 증가가 확인되었다. 본 발명 시료 (1)은 처리온도가 700℃이므로 Dy의 환원반응이 충분히 이루어지지 않고, 자석 속에 채워진 Dy량은 0.1 질량% 미만이었기 때문에 보자력의 증가는 약간에 불과했지만, 처리시간을 1시간 이상으로 함에 따라 보자력이 더욱 증가함을 예상할 수 있다.

<91> 또한, 본 발명 시료 (6)은 도 2에서 알 수 있듯이 시료 속의 Dy량이 증가하고 있지만, 고(高) 온도의 처리로 인해 Nd₂Fe₁₄B 결정립이 조대(粗大)하게 성장하여, 잔류자속밀도와 보자력의 값이 함께 약간 저하하는 경향이 있다. 또한, 도 4에서 처리온도의 상승에 따라 Ca환원에 의한 Dy금속의 석출과 자석 속으로의 확산량이 증가하고 있음을 알 수 있다.

<92> 더욱이, 1000℃에서 처리한 본 발명 시료 (4)와 동등한 보자력을 통상의 Nd-Dy-Fe-B계 소결자석에서 실현했을 때의 Dy함유량을, 도 4 속에 검은색 동그라미 표시로 삽입했다. 이에 의해, 본 발명의 방법에 따르면, 종래의 소결자석의 거의 절반의 Dy함유량으로 원하는 보자력을 달성할 수 있음이 분명하게 나타나고, 따라서, 희소 자원인 Dy원소를 절감할 수 있는 효과가 있다.

<93> (실시예 2)

<94> Dy₂O₃분말 1g과 CaH₂분말 0.3g을 혼합한 것에 소량의 메탄올을 첨가하여 슬러리(slurry)로 하고, 실시예 1에서 이용한 것과 같은 각 판형 시료에 도포한 후 건조시켰다. 한편, 비교예로서, Dy₂O₃분말 1g만을 동일하게 슬러리

로 하여, 도포한 후 건조시켰다. 이들을, 각각 스테인리스 강재의 도가니에 장전하고, Ar가스 분위기 속에서 920℃와 1000℃로 각 2시간의 가열처리에 의해 고상환원과 확산침투를 실시했다.

<95> 처리 후의 자석 시료는 표면의 CaO분말을 제거하고, 순수(純水)로 알코올 세정을 한 후에 건조했다. 전자(前者)의 혼합분말을 이용한 것을 본 발명 시료 (7)~(8)로 하고, 후자(後者)의 Dy₂O₃ 단독분말을 이용한 것을 비교예 시료 (2)~(3)으로 했다.

<96> 표 2에, 각 시료의 자기 특성값과 Dy량을 나타낸다. 또한, 표 중에, 실시예 1로 기재한 비교예 시료(1)을 재게재(再掲載)했다. 또한, 도 5에, 비교예 시료(1)~(3)의 감자곡선을, 도 6에, 비교예 시료(1)과 본 발명 시료 (7)~(8)의 감자곡선을 나타낸다.

표 2

시료	처리온도 (°C)	Hcj (MA/m)	Br (T)	(BH)max (kJ/m ³)	Dy (질량%)
비교예(1)	—	0.93	1.41	362	0
비교예(2)	920	1.05	1.40	334	0.02
비교예(3)	1000	1.48	1.39	298	0.29
본발명(7)	920	1.36	1.39	365	0.27
본발명(8)	1000	1.60	1.40	381	0.38

<98> 표 2에서 분명하게 나타나듯이, Dy₂O₃분말만을 이용하여 920℃에서 열처리를 실시한 비교예 시료(2)는 미처리의 비교예 시료 (1)과 비교하여, Dy원소의 함유량이 아주 적기 때문에 보자력의 증가가 약간에 불과한 반면, 최대 에너지적(BH)max은 저하했다. 1000℃에서 가열처리를 한 비교예 시료 (3)은 보자력이 큰폭으로 증가한 반면, 최대 에너지적이 현저하게 저하했다.

<99> 이 이유는, 도 5에 보여지듯이, 감자곡선에 단계별 차이가 크기 때문에 자석 시료 표면을 X선 회절(回折)한 결과, NdFe₂ 및 α-Fe상이 생성하고 있음을 알았다. 즉, 이들 상이 생성한 원인은 Dy₂O₃가 고온 가열되는 과정에서 Nd-Fe-B 자석 본체와 반응하여 환원되었기 때문이고, 그 결과, 자석 본체의 특성이 크게 저하했기 때문으로 추찰(推察)된다.

<100> 한편, CaH₂분말을 환원제로 이용한 본 발명 시료 (7) 및 (8)은 비교예 시료 (1)과 비교하여 보자력의 대폭적인 증가와 에너지적의 향상이 확인되었다. 또한, 도 6에 나타난 바와 같이 감자곡선은 모두 각형성(角型性)이 양호하여 완만한 곡선을 이루고 있고, 환원제를 이용한 경우에는 Nd-Fe-B 자석 본체에 손상을 주지 않고, 보자력 등의 자기특성의 향상을 도모할 수 있었다.

<101> (실시예 3)

<102> DyF₃분말 3g과, 금속 Ca입 0.9g, 및 LiF분말 5g을 혼합하여 흑연 도가니 내에 장전하고, 실시예 1에서 이용한 관형의 자석시료를 그 분말 속에 매설했다. 이어서 Ar가스 분위기로(爐)에 세트하고, 로(爐) 온도를 제어하여 도가니 내의 최고온도 900℃에서 5~60분간 용융 액상 환원반응 및 확산침투 처리를 실시하여 냉각했다.

<103> 각 시료를 도가니에서 꺼내 자석체 표면의 반응 잔사(殘渣, residue)를 브러쉬로 제거한 후, 희염산(稀鹽酸)으로 CaF분말을 용해시켜 제거하고, 여기에 순수(純水)로 알코올 세정을 하여 건조했다.

<104> 얻어진 시료는 처리시간 5~60분의 순서에 따라 본 발명 시료 (9)~(14)로 하고, 실시예 1과 동일하게 자기특성을 측정했다. 또한, Dy금속이 막으로서 석출되어 확산되지 않은 경우를 임의로 상정(想定)하여 석출량을 막 두께로 계산하면, 본 발명 시료 (9)는 0.2미크론, 본 발명 시료 (14)는 3.0미크론에 상당한다.

<105> 도 7에서 분명하게 알 수 있듯이, 본 발명 시료 (9)~(14)는 미처리의 비교예 시료 (1)과 비교하여, 잔류자속밀도는 거의 저하되지 않고, 보자력의 대폭적인 증가가 확인되었다. 또한, 900℃에서 60분간의 가열처리를 한 본 발명 시료 (14)는 동일한 온도에서 45분간의 가열처리를 한 본 발명 시료 (13)과 거의 동등한 보자력을 나타내고 있는 점에서, 본 실시예에서는, Dy의 환원에 의한 석출과 자석 내부로의 확산은 45분의 처리시간으로 충분하다는 것을 알았다.

<106> 더욱이, 보자력의 증가가 자석의 내열성에 미치는 영향을 알기 위해, 본 발명 시료 (13)과 비교예 시료 (1)을

착자(着磁, magnetization)하여 그들의 표면 자속을 측정 한 후, 120℃의 오븐에 장전했다. 그리고 소정시간마다 오븐에서 각 시료를 꺼내 실온에 냉각하고, 감자율의 변화를 1000시간까지 검토했다. 감자율은 120℃에서 소정 시간 유지한 후의 자속량을 실온에서의 초기 자속량으로 나누어 구했다. 도 8에 각 시료의 감자율과 경과시간의 관계를 나타낸다. 본 발명 시료 (13)의 감자율은 비교예 시료 (1)의 약 1/5이 되고, 또한 1000시간까지의 감자율의 변화도 작아, 고(高) 온도에서의 감자를 대폭으로 개선할 수 있음이 분명하게 나타났다.

<107> (실시예 4)

<108> Nd-Pr-Fe-B계 소결자석에서 길이가 6mm×6mm×10mm인 자석편을 2개 잘라내어 한쪽을 그대로 비교예 시료 (4)로 했다. 다른 쪽을 실시예 3과 동일하게 DyF₃분말 3g과, 금속 Ca입 0.9g, 및 LiF 분말 5g을 혼합한 분말 속에 매설하고, Ar분위기 속에서 950℃, 6시간의 용융 액상 환원반응 및 확산침투 처리를 실시하여 냉각했다.

<109> 이 시료 표면을 세정한 후 건조하고, 이것을 본 발명 시료 (15)로 했다. 이어서, 진동 시료형 자력계를 이용하여 자기특성을 측정 한 후, 여기에 이 시료 전면을 평면 연삭반(平面研削盤)에 의해 각 40미크론 연삭하고, 표면층을 제거한 것을 본 발명 시료 (16)으로 하고, 동일한 자기측정을 실시했다. 맨 마지막에, 이 두께 10mm의 시료의 중앙부분의 두께 2mm를 잘라내어, 길이가 약 6mm×6mm×2mm인 자석 시료를 얻어 본 발명 시료 (17)로 하여, 자기측정을 실시했다.

표 3

시료	Hcj (MA/m)	Br (T)	(BH)max (kJ/m ³)
비교예(4)	1.36	1.38	343
본발명(15)	2.21	1.32	312
본발명(16)	2.19	1.36	361
본발명(17)	2.15	1.37	356

<111> 표 3에서 알 수 있듯이, 용융 액상 환원처리를 실시한 그대로의 본 발명 시료 (15)는 비교예 시료 (4)와 비교해서 보자력이 대폭 증가했다. 그러나, 잔류자속밀도와 최대 에너지적은 처리 전보다 조금 저하했다. 이 원인은 고온 장시간 처리에 의해 Dy성분이 시료의 깊은 부분까지 침투한 반면, 표면부에서는 약간 Dy성분이 과잉이 되었기 때문이다.

<112> 한편, 표면층을 제거한 본 발명 시료 (16) 및 시료의 중앙부를 잘라낸 본 발명 시료 (17)은 모두 보자력이 거의 저하되지 않고, 잔류자속밀도는 처리 전의 값과 거의 동등하게, 최대 에너지적은 처리 전보다 더욱 향상되었다. 따라서, 자석 시료의 크기에 따라 환원 확산처리를 실시한 그대로, 또는 처리 후에 잘라내는 등의 가공을 더하는 것 등 적절하게 선택하여 원하는 자기특성을 가지는 자석을 얻는 것이 가능하다.

<113> (실시예 5)

<114> Nd_{10.5}Dy₂Fe_{78.5}Co₁B₈조성의 합금 잉곳(Ingot)으로부터 실시예 1과 동일하게 분쇄, 성형, 소결, 절단 공정을 거쳐, 6mm×30mm×2mm의 두께방향으로 이방성을 가진 판형 시료를 복수개 제작하고, 그 중 하나를 그대로 비교예 시료 (5)로 했다. 이어서, TbF₃분말 3g과 LiF 분말 3g, 및 Na₂B₄O₇ 분말 2g을 혼합한 것을 BN제 도가니에 장전했다. 스테인리스 강제 망 바구니(mesh(net) basket) 속에 판형 시료를 넣어 음극으로 하고, Mo 금속을 양극으로 하여 도가니 내에 매설시키고, 뒤이어서 도가니를 Ar가스 분위기로(爐)에 세트하고, 로 온도를 제어하여 도가니 내의 최고온도 920℃로 하고, 음극 및 양극을 외부 전원에 접속하여 전해(電解)전압 5V, 전류밀도 80mA/cm² 에서, 각각 5, 10, 20, 30분간 용융염 전해 실시한 후, 전해를 정지하고 냉각했다.

<115> 그 후, 망 바구니에서 자석체를 꺼내 순수(純水)세정하고 건조하여, 초음파를 가하면서 순수 세정을 실시, 알코올로 수분을 치환하고 건조했다. 처리시간 5, 10, 20, 30분간의 순서에 따라, 본 발명 시료 (18)~(21)로 했다. 또한, Dy금속이 막으로서 석출되고 확산되지 않는 경우를 임의로 상정하여 석출량을 막 두께로 계산하면 본 발명 시료 (18)은 1.2미크론, 본 발명 시료 (20)은 6미크론에 상당한다.

<116> 표 4에 각 시료의 자기특성 값과 Tb량을 나타낸다. 또한, 용융염 전해 환원법으로 얻어진 각 시료 속에는 분석 결과 0.3 질량% 이하의 불소가 채워져 있음이 밝혀졌다. 표 4에서 처리시간이 증가함에 따라 보자력이 명백하게 증가하는 한편 잔류자속밀도의 저하는 비교적 작음이 분명하게 드러났다.

표 4

<117>

시료	처리시간 (min.)	Hcj (MA/m)	Br (T)	Tb (질량%)
비교예(5)	—	1.52	1.36	0
본발명(18)	5	1.81	1.35	0.17
본발명(19)	10	2.02	1.34	0.29
본발명(20)	20	2.24	1.32	0.63
본발명(21)	30	2.41	1.30	0.94

산업상 이용 가능성

<118>

본 발명의 Nd-Fe-B계 소결자석의 입계개질 방법에 따르면, Dy나 Tb 금속성분이 주상 내에 거의 들어가지 않고 입계상에 선택적으로 존재한 조직구조에 의해, 명백하게 보자력을 증가시키는 것이 가능해진다. 더욱이, 종래에는 자석합금 속의 Nd₂Fe₁₄B 주상 내에 들어가 잔류자속밀도 저하의 요인이 되었던 Dy나 Tb 성분의 양을 1/2에서 1/3 정도로 대폭 감소시키는 것이 가능하며, 희소자원의 절감과 자석 비용(cost)의 저감 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

<75>

도 1은 종래의 소결자석의 단면 (a)와 본 발명의 소결자석의 단면 (b), 결정조직의 모형도이다.

<76>

도 2는 본 발명 시료 (4)의 EPMA 화상에서의 Dy원소의 분포상태이다.

<77>

도 3은 본 발명 시료 (1)~(6)과 비교예 시료 (1)에 있어서, 환원확산처리의 가열온도와 잔류자속밀도, 보자력의 관계를 나타낸 도면이다.

<78>

도 4는 본 발명 시료 (1)~(6)과 비교예 시료 (1)에 있어서, 환원확산처리의 가열온도와 Dy함유량을 나타낸 도면이다.

<79>

도 5는 비교예 시료 (1)~(3)의 감자곡선(減磁曲線)을 나타낸 도면이다.

<80>

도 6은 본 발명 시료 (7) 및 (8)과 비교예 시료 (1)의 감자곡선을 나타낸 도면이다.

<81>

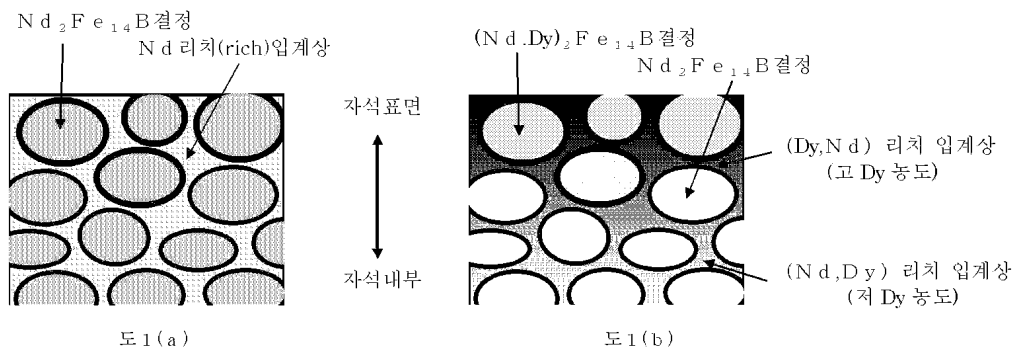
도 7은 본 발명 시료 (9)~(14)와 비교예 시료(2)에 있어서, 환원확산처리의 가열시간에 대한 잔류자속밀도와 보자력의 관계를 나타낸 도면이다.

<82>

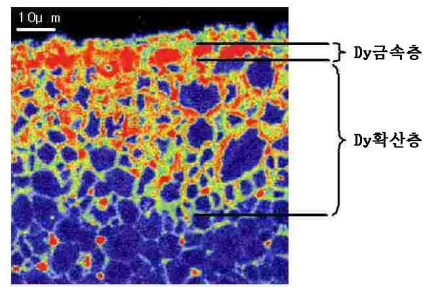
도 8은 본 발명 시료 (13)과 비교예 시료 (1)의 120℃에서 소정시간 유지한 후의 자속량(磁束量)을 실온에서의 초기 자속량으로 나누어 계산한 감자율(減磁率)과 경과시간의 관계를 나타낸 도면이다.

도면

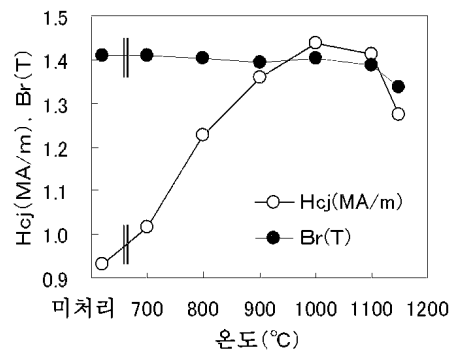
도면1



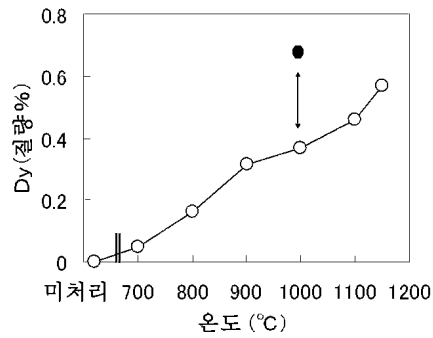
도면2



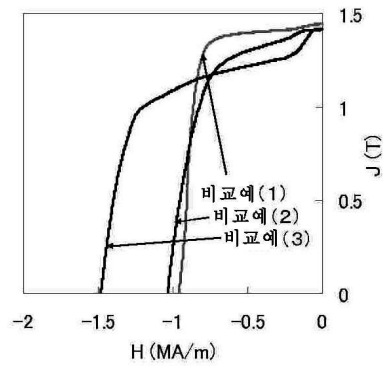
도면3



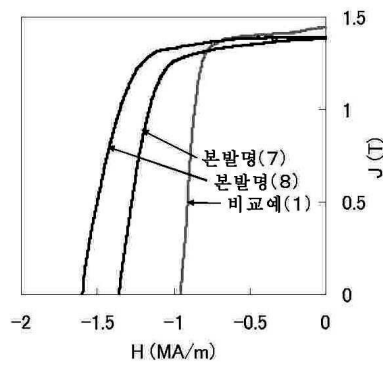
도면4



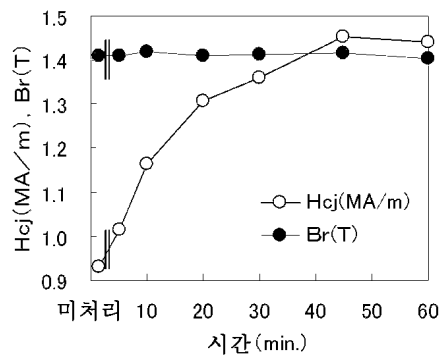
도면5



도면6



도면7



도면8

