(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년07월07일
(11) 등록번호 10-2828878
(24) 등록일자 2025년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01F 1/055 (2006.01) *H01F 1/06* (2006.01)
H01F 41/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01F 1/055 (2013.01)
H01F 1/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-0076182
(22) 출원일자 2024년06월12일
심사청구일자 2024년06월12일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020220115773 A
KR1020220023957 A
KR1020230144726 A

(73) 특허권자
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
이정구
경기도 성남시 분당구 백현로 265
차희령
경상남도 김해시 율하5로 46
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 피씨알

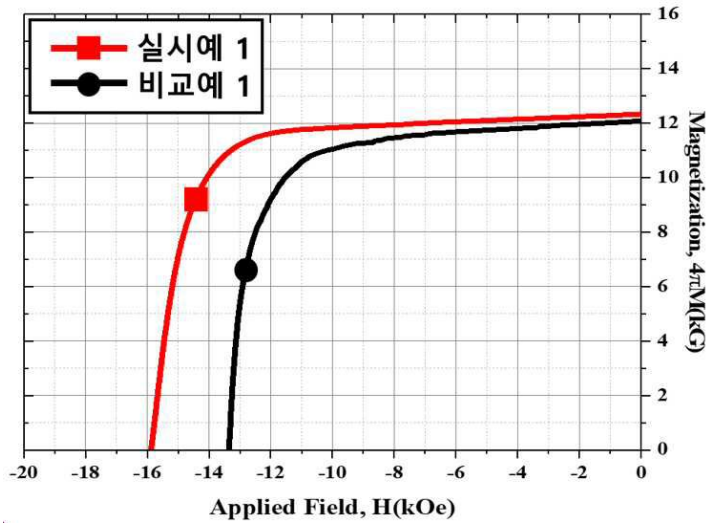
전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 정용택

(54) 발명의 명칭 **이방성 벌크자석 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 이방성 벌크자석 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상기 이방성 벌크자석은 $(Re,Ce)_2(Fe,Ti)_{14}B$상(자성상)의 분율이 높고, $(Re,Ce)Fe_2$상(비자성상)의 분율이 낮으며, 결정립의 크기가 미세하고, 결정립의 정렬도가 우수하며, 결정립 계면에서 희토류 원소 함량이 함량이 높으므로, 보자력 및 최대자기에너지적 등의 자기적 특성이 우수할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01F 41/0253 (2013.01)
(72) 발명자
김태훈
경상남도 창원시 성산구 가음정동
김수민
경기도 화성시 동탄대로12길 17

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711192889
과제번호 2020M3H4A3105634
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 나노소재기술개발
연구과제명 극미세 조직제어형 영구자석/SMC(soft magnetic composite) 소재 및 모터용 회전자/고정자 부품화 기술 개발
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2024.01.01 ~ 2024.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711200105
과제번호 00282305
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 나노소재기술개발
연구과제명 고포화자화 블록 분말 기반 계면 제어 자성 소재 및착용형 로봇용 QDD 모터 모듈 개발
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2024.02.01 ~ 2025.01.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

화학식 $Re_aCe_bTi_cFe_{100-a-b-c-d-e}M_dB_e$의 조성을 가지는 이방성 벌크자석으로서,

상기 이방성 벌크자석 총 중량에 대하여, $(Re,Ce)_2(Fe,Ti)_{14}B$상을 92 wt% 이상으로 포함하며,

상기 화학식에서, Re는 Nd, Sc, Y, La, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로부터 선택되는 하나 이상이고, M은 Ga, Co, Al, Cu, Nb, Si, Zr, Ta, V, Mo, Mn, Zn, Ni, Cr, Pb, Sn, In, Mg, Ag 및 Ge로부터 선택되는 하나 이상이고, 상기 a는 0 초과 20 이하이고, 상기 b는 0 초과 20 이하이고, 상기 c는 하기 식 1을 만족하고, 상기 d는 0 이상 15 이하이고, 상기 e는 0 초과 15 이하인 것인, 이방성 벌크자석:

[식 1]

$0.25\times(10\times X-1) \leq c \leq 1.75\times(10\times X-1)$

상기 식 1에서 X는 희토류 원소의 총 몰수에 대한 상기 Ce 원소의 총 몰수이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 이방성 벌크자석 총 중량에 대하여, $(Re,Ce)Fe_2$상을 5 wt% 이하로 포함하는 것인, 이방성 벌크자석.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 이방성 벌크자석은 결정면 사이의 각도 표준편차(σ)가 8° 이하인 것인, 이방성 벌크자석.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 이방성 벌크자석의 보자력은 11.5 kOe 이상 20 kOe 이하인 것인, 이방성 벌크자석.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 이방성 벌크자석의 잔류자화도는 10.5 kG 이상 15 kG 이하인 것인, 이방성 벌크자석.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 이방성 벌크자석은 결정립의 평균 단축 길이가 10 nm 내지 100 nm인 것인, 이방성 벌크자석.

청구항 8

자성분말을 준비하는 단계;

상기 자성분말을 가압소결하여 등방성 벌크자석을 제조하는 단계; 및

상기 등방성 벌크자석을 열간변형하여 이방성 벌크화하는 단계;를 포함하는 제1항의 이방성 벌크자석의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 자성분말을 준비하는 단계는

금속을 포함하는 잉곳을 멜트 스피닝하여 리본을 제조하는 단계; 및

상기 리본을 분쇄하여 자성분말을 제조하는 단계;를 포함하는 것인, 이방성 벌크자석의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 자성분말은 결정질 또는 비정질인 것인, 이방성 벌크자석의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 가압소결은 500 ℃ 내지 900 ℃의 온도 및 50 MPa 내지 1000 MPa의 압력에서 수행되는 것인, 이방성 벌크자석의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 열간변형은 500 ℃ 내지 900 ℃의 온도에서 수행되는 것인, 이방성 벌크자석의 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 열간변형은 하기 식 2로 표현되는 변형률이 1 내지 2가 되도록 수행되는 것인, 이방성 벌크자석의 제조방법:

[식 2]

$\varepsilon = \ln(h_0/h)$

상기 식 2에서, 상기 ε는 변형률을 의미하고, h_0는 초기 시료의 높이이며, h는 변형 후 시료의 높이이다.

청구항 14

제8항에 있어서,

상기 열간변형은 하기 식 3으로 표현되는 변형 속도가 0.001/s 내지 1.0/s이 되도록 수행되는 것인, 이방성 벌크자석의 제조방법:

[식 3]

$$\dot{\varepsilon} = \varepsilon / t$$

상기 $\dot{\varepsilon}$는 변형 속도이고, 상기 ε는 변형률이고, 상기 t는 시간이다.

청구항 15

제8항에 있어서,

상기 등방성 벌크자석을 열간변형하여 이방성 벌크화하는 단계 이후에, 후열처리하는 단계;를 더 포함하는 것인, 이방성 벌크자석의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 후열처리는 500 ℃ 내지 1000 ℃의 온도에서 10 분 내지 600 분 동안 수행되는 것인, 이방성 벌크자석의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이방성 벌크자석 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 각종 기기 및 장치의 연구와 개발이 활발해지면서, 부품으로 사용되는 자석의 대한 수요가 폭발적으로 증가하고 있다. 특히, Nd-Fe-B 자석의 경우 우수한 자성 특성으로 인해 그 수요가 점차 증가하고 있는 추세이다.

[0003] 그러나 Nd의 경우 희토류 금속(Rare Earth Metal)으로서, 지구 매장량이 매우 적으며 그에 따라 가격이 매우 높아 자석 가격 상승을 초래한다. 또한 Nd 자석의 수요가 증가함에 따라 추후 Nd 공급도 점점 더 어려워질 것으로 예상된다.

[0004] 이러한 문제를 해소하기 위해, La, Ce 와 같은 생산량이 더 많고 가격이 저렴한 다른 희토류 금속을 Nd 대신에 첨가하려는 시도가 증가하고 있다. 그러나 Nd 외의 다른 희토류 금속을 첨가하는 경우, 자석의 자기 특성이 매우 열등하여 기존의 Nd-Fe-B 자석을 대체하기 어려운 상황이다.

[0005] 특히, Nd를 대체하여 Ce을 첨가함으로써 이방성 벌크자석을 제조하는 경우, 제2상으로서 $REFe_2$상(RE는 합금내 포함된 Nd, Ce등 희토류 금속)이 생성된다. 상기 생성되는 $REFe_2$상은 퓨리온도가 대략 235 K이므로, 상온에서 상자성 특성을 가지므로 자석의 자기적 특성을 저하시킨다. 또한, $REFe_2$상이 생성됨에 따라 입계의 RE-풍부상 및 $(Nd,Ce)_2Fe_{14}B$ 주상의 분율이 감소되며, $CeFe_2$상은 융점이 1198 K로 높아 열간변형 공정중에도 고상으로 존재하게 되어 해당 공정에서 결정립들이 자화용이축으로 정렬되는 것을 방해하여 결정립의 정렬도를 저하시키므로, 최종적으로 형성되는 이방성 벌크자석의 자기적 특성을 저하시키는 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

(특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2022-0023957호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 보자력 및 최대자기에너지적 등의 자기적 특성이 우수한 이방성 벌크자석 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 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

[0008] 화학식 $Re_aCe_bTi_cFe_{100-a-b-c-d-e}M_dB_e$의 조성을 가지고, 상기 화학식에서, Re는 Nd, Sc, Y, La, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로부터 선택되는 하나 이상이고, M은 Ga, Co, Al, Cu, Nb, Si, Zr, Ta, V, Mo, Mn, Zn, Ni, Cr, Pb, Sn, In, Mg, Ag 및 Ge로부터 선택되는 하나 이상이고, 상기 a는 0 초과 20 이하이고, 상기 b는 0 초과 20 이하이고, 상기 c는 하기 식 1을 만족하고, 상기 d는 0 이상 15 이하이고, 상기 e는 0 초과 15 이하인 것인, 이방성 벌크자석을 제공한다:

[0009] [식 1]

[0010] $0.25\times(10\times X-1) \leq c \leq 1.75\times(10\times X-1)$

[0011] 상기 식 1에서 X는 희토류 원소의 총 몰수에 대한 상기 Ce 원소의 총 몰수이다.

[0012] 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 자성분말을 준비하는 단계; 상기 자성분말을 가압소결하여 등방성 벌크자석을 제조하는 단계; 및 상기 등방성 벌크자석을 열간변형하여 이방성 벌크화하는 단계;를 포함하는 상기 이방성 벌크자석의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명의 일 실시상태에 따른 이방성 벌크자석은 $(Re,Ce)_2(Fe,Ti)_{14}B$상 (자성상)의 분율이 높고, $(Re,Ce)Fe_2$상 (비자성상)의 분율이 낮으며, 결정립의 크기가 미세하고, 결정립의 정렬도가 우수하며, 결정립 계면에서 희토류 원소 함량이 함량이 높으므로, 보자력 및 최대자기에너지적 등의 자기적 특성이 우수할 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시상태에 따른 이방성 벌크자석의 제조방법은 이방성 벌크자석은 보자력 및 최대자기에너지적 등의 자기적 특성이 향상된 이방성 벌크자석을 제조할 수 있다.

[0015] 본 발명의 효과는 상술한 효과로 한정되는 것은 아니며, 언급되지 아니한 효과들은 본원 명세서로부터 당업자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 실시예 1 및 비교예 1의 감자곡선을 나타낸 것이다.

도 2는 실시예 2 및 비교예 2의 감자곡선을 나타낸 것이다.

도 3은 실시예 1 및 비교예 1의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 4는 실시예 1 및 비교예 1의 결정립의 평균 장축 길이, 평균 단축 길이 및 종횡비를 나타낸 것이다.

도 5는 실시예 1의 XRD 패턴 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 비교예 1의 XRD 패턴 결과를 나타낸 것이다.

도 7은 실시예 1의 정렬도 평가 결과를 나타낸 것이다.

도 8은 비교예 1의 정렬도 평가 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 실시예 1의 SEM 이미지 및 라인 스캔 결과를 나타낸 것이다.

도 10은 비교예 1의 SEM 이미지 및 라인 스캔 결과를 나타낸 것이다.

도 11은 실시예 1, 비교예 1, 실시예 1-1 내지 실시예 1-6의 잔류자화도 및 보자력 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 12는 실시예 2, 비교예 2, 실시예 2-1 내지 실시예 2-6의 잔류자화도 및 보자력 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 13은 실시예 1, 비교예 1, 실시예 1-1 내지 실시예 1-6, 비교예 3, 실시예 3-1 내지 실시예 3-4, 비교예 4, 실시예 4-1 내지 실시예 4-4의 잔류자화도 및 보자력 측정 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 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.

[0018] 본원 명세서 전체에서, 단위 "중량부"는 각 성분간의 중량의 비율을 의미할 수 있다.

[0019] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"는 "A 및 B, 또는 A 또는 B"를 의미한다.

[0021] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0022] 본 발명의 일 실시상태는 화학식 $Re_aCe_bTi_cFe_{100-a-b-c-d-e}M_dB_e$의 조성을 가지고, 상기 화학식에서, Re는 Nd, Sc, Y, La, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로부터 선택되는 하나 이상이고, M은 Ga, Co, Al, Cu, Nb, Si, Zr, Ta, V, Mo, Mn, Zn, Ni, Cr, Pb, Sn, In, Mg, Ag 및 Ge로부터 선택되는 하나 이상이고, 상기 a는 0 초과 20 이하이고, 상기 b는 0 초과 20 이하이고, 상기 c는 하기 식 1을 만족하고, 상기 d는 0 이상 15 이하이고, 상기 e는 0 초과 15 이하인 것인, 이방성 벌크자석을 제공한다:

[0023] [식 1]

[0024] $0.25\times(10\times X-1) \leq c \leq 1.75\times(10\times X-1)$

[0025] 상기 식 1에서 X는 희토류 원소의 총 몰수에 대한 상기 Ce 원소의 총 몰수이다.

[0026] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 이방성 벌크자석은 Ti를 포함함으로써, $(Re,Ce)_2(Fe,Ti)_{14}B$상 (자성상)의 분율이 높고, $(Re,Ce)Fe_2$상(비자성상)의 분율이 낮으며, 결정립의 크기가 미세하고, 결정립의 정렬도가 우수하며, 결정립 계면에서 희토류 원소 함량이 함량이 높으므로, 보자력 및 최대자기에너지적 등의 자기적 특성이 우수할 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 이방성 벌크자석은 화학식 $Re_aCe_bTi_cFe_{100-a-b-c-d-e}M_dB_e$의 조성을 가지는 것일 수 있다. 상기 화학식에서, Re는 Nd, Sc, Y, La, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로부터 선택되는 하나 이상이고, M은 Ga, Co, Al, Cu, Nb, Si, Zr, Ta, V, Mo, Mn, Zn, Ni, Cr, Pb, Sn, In, Mg, Ag 및 Ge로부터 선택되는 하나 이상이고, 상기 a는 0 초과 20 이하이고, 상기 b는 0 초과 20 이하이고, 상기 c는 하기 식 1을 만족하고, 상기 d는 0 이상 15 이하이고, 상기 e는 0 초과 15 이하인 것일 수 있고, 상기 수치는 원자%(at%)를 의미하는 것일 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 a(Re의 함량)는 0 초과 20 이하, 0 초과 15 이하, 0 초과 10 이하, 5 이상 20 이하, 5 이상 15 이하 또는 5 이상 10 이하일 수 있고, 상기 b(Ce의 함량)는 0 초과 20 이하, 0 초과 15 이하, 0 초과 10 이하, 5 이상 20 이하, 5 이상 15 이하 또는 5 이상 10 이하일 수 있다. 또한, 상기 d(M의 함량)는 0 이상 15 이하, 0 이상 10 이하, 0 초과 15 이하, 0 초과 10 이하, 5 이상 15 이하 또는 5 이상 10 이하일 수 있고, 상기 e(B의 함량)는 0 초과 15 이하, 0 초과 10 이하, 0 초과 7.5 이하, 2.5 이상 15 이하, 2.5 이상 10 이하 또는 2.5 이상 7.5 이하일 수 있다. 상기 Nd, Re, M 및/또는 B의 함량이 전술한 범위인 경우, 상기 이방성 벌크자석의 자기적 특성이 우수할 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 c(Ti의 함량)는 하기 식 1을 만족하는 것일 수 있다:

[0030] [식 1]

[0031] $0.25\times(10\times X-1) \leq c \leq 1.75\times(10\times X-1)$

[0032] 상기 식 1에서 X는 희토류 원소의 총 몰수에 대한 상기 Ce 원소의 총 몰수이다. 즉, 상기 X는 b/(a+b)일 수 있다. 구체적으로, 상기 X가 0.2 내지 0.8, 0.2 내지 0.6, 0.2 내지 0.55, 0.2 내지 0.5, 0.25 내지 0.8, 0.25 내지 0.6, 0.25 내지 0.55, 0.25 내지 0.5, 0.3 내지 0.8, 0.3 내지 0.6, 0.3 내지 0.55 또는 0.3 내지 0.5일 수 있고, 상기 c(Ti의 함량)는 0.25 내지 12.25, 0.25 내지 8.75, 0.25 내지 7.875, 0.25 내지 7, 0.375 내지 12.25, 0.375 내지 8.75, 0.375 내지 7.875, 0.375 내지 7, 0.5 내지 12.25, 0.5 내지 8.75, 0.5 내지 7.875, 0.5 내지 7, 0.5 내지 4, 0.5 내지 3.5 또는 0.5 내지 2.25일 수 있다. 상기 Ti의 함량이 전술한 범위를 만족하는 경우, 상기 이방성 벌크자석의 보자력 및 최대자기에너지적 등의 자기적 특성이 우수할 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 이방성 벌크자석은 이방성 벌크자석 총 중량에 대하여, $(Re,Ce)_2(Fe,Ti)_{14}B$상을 92 wt% 이상으로 포함하는 것일 수 있다. 상기 이방성 벌크자석은 Ti를 포함함으로써, 자성상인 $(Re,Ce)_2(Fe,Ti)_{14}B$상의 분율이 높을 수 있다. 구체적으로, 상기 이방성 벌크자석은 총 중량에 대하여 92 wt% 이상, 93 wt% 이상, 94 wt% 이상 또는 95 wt% 이상의 $(Re,Ce)_2(Fe,Ti)_{14}B$상을 포함할 수 있다. 상기 $(Re,Ce)_2(Fe,Ti)_{14}B$상을 전술한 범위로 포함하는 경우, 상기 이방성 벌크자석의 보자력 및 최대자기에너지적 등의 자기적 특성이 우수할 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 이방성 벌크자석은 이방성 벌크자석 총 중량에 대하여, $(Re,Ce)Fe_2$상을 5 wt% 이하로 포함하는 것일 수 있다. 상기 $(Re,Ce)Fe_2$상에서 Re는 상기 화학식에서 정의한 Re와 동일할 수 있으며, 본 발명의 일 실시상태에서 상기 $(Re,Ce)Fe_2$상은 $CeFe_2$상일 수 있다. 또한, 상기 이방성 벌크자석은 Ti를 포함함으로써, 비자성상인 $(Re,Ce)Fe_2$상의 분율이 낮을 수 있다. 구체적으로, 상기 이방성 벌크자석은 총 중량에 대하여 0 wt% 초과 5 wt% 이하, 0 wt% 초과 4 wt% 이하, 0 wt% 초과 3 wt% 이하, 0 wt% 초과 2 wt% 이하 또는 0 wt% 초과 1 wt% 이하의 $(Re,Ce)Fe_2$상을 포함할 수 있다. 상기 $(Re,Ce)Fe_2$상을 전술한 범위로 포함하는 경우, 상기 이방성 벌크자석의 보자력 및 최대자기에너지적 등의 자기적 특성이 우수할 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 이방성 벌크자석은 결정면 사이의 각도 표준편차(σ)가 8° 이하인 것일 수 있다. 상기 이방성 벌크자석은 Ti를 포함함으로써, 결정상의 정렬도가 향상되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 이방성 벌크자석은 결정면 사이의 각도 표준편차(σ)가 8° 이하, 7.8° 이하 또는 7.6° 이하인 것일 수 있다. 상기 결정면 사이의 각도 표준편차(σ)가 전술한 범위인 경우, 상기 이방성 벌크자석의 잔류자화도 등의 자기적 특성이 우수할 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 이방성 벌크자석의 보자력은 11.5 kOe 이상 20 kOe 이하인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 보자력은 11.5 kOe 이상 20 kOe 이하, 11.5 kOe 이상 18 kOe 이하, 11.5 kOe 이상 16 kOe 이하, 15.5 kOe 이상 20 kOe 이하 또는 15.5 kOe 이상 18 kOe일 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 이방성 벌크자석의 잔류자화도는 10.5 kG 이상 15 kG 이하인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 잔류자화도는 10.5 kG 이상 15 kG 이하, 10.5 kG 이상 13 kG 이하, 12.2 kG 이상 15 kG 이하, 12.2 kG 이상 13 kG 이하 또는 12.2 kG 이상 12.8 kG 이하일 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 이방성 벌크자석은 결정립의 평균 단축 길이가 10 nm 내지 100 nm인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 결정립의 평균 단축 길이는 10 nm 내지 100 nm, 25 nm 내지 100 nm, 50 nm 내지 100 nm, 10 nm 내지 80 nm, 25 nm 내지 80 nm 또는 50 nm 내지 80 nm일 수 있다. 상기 결정립의 평균 단축 길이가 전술한 범위인 경우, 결정립이 미세하여 상기 이방성 벌크자석의 보자력 및 최대자기에너지적 등의 자기적 특성이 우수할 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 이방성 벌크자석은 결정립의 평균 장축 길이가 125 nm 내지 275 nm, 125 nm 내지 250 nm, 125 nm 내지 225 nm, 150 nm 내지 275 nm, 150 nm 내지 250 nm, 150 nm 내지 225 nm, 175 nm 내지 275 nm, 175 nm 내지 250 nm 또는 175 nm 내지 225 nm일 수 있다. 상기 결정립의 평균 장축 길이가 전술한 범위인 경우, 결정립이 미세하여 상기 이방성 벌크자석의 보자력 및 최대자기에너지적 등의 자기적 특성이 우수할 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 결정립은 판상형일 수 있으며, 판상형 결정립에 있어 상기 단축이란 두께에 해당하는 방향의 길이일 수 있고, 상기 장축이란 두께 방향에 수직한 결정립의 일면의 가장 큰 폭을 의미

할 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 이방성 벌크자석은 결정립의 종횡비(장축/단축)가 2.75 내지 3.25, 2.75 내지 3.2, 2.75 내지 3.1, 2.8 내지 3.25, 2.8 내지 3.2, 2.8 내지 3.1, 2.9 내지 3.25, 2.9 내지 3.2 또는 2.9 내지 3.1일 수 있다. 상기 결정립의 종횡비가 전술한 범위인 경우, 상기 결정립이 자화용이 방향으로 잘 정렬되어 정렬도가 향상되고, 상기 이방성 벌크자석의 잔류자화도 등의 자기적 특성이 우수할 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 이방성 벌크자성은 결정립 계면에서 0.26 at% 내지 0.35 at%, 0.26 at% 내지 0.3 at%, 0.275 at% 내지 0.35 at% 또는 0.275 at% 내지 0.3 at%의 희토류 원소(Re 및 Ce)를 포함하는 것일 수 있다. 상기 결정립 계면에서 희토류원소의 함량이 전술한 범위인 경우, 상기 이방성 벌크자석의 보자력 및 최대자기에너지적 등의 자기적 특성이 우수할 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시상태는 자성분말을 준비하는 단계; 상기 자성분말을 가압소결하여 등방성 벌크자석을 제조하는 단계; 및 상기 등방성 벌크자석을 열간변형하여 이방성 벌크화하는 단계;를 포함하는 상기 이방성 벌크자석의 제조방법을 제공한다.

[0044] 본 발명의 일 실시상태에 따른 이방성 벌크자석의 제조방법은 $(Re,Ce)_2(Fe,Ti)_{14}B$상 (자성상)의 분율이 증가시키고, $(Re,Ce)Fe_2$상(비자성상)의 분율이 감소시키며, 결정립의 크기를 미세화하고, 결정립의 정렬도를 향상시키며, 결정립 계면에서 희토류 원소 함량이 함량을 증가시키므로, 보자력 및 최대자기에너지적 등의 자기적 특성을 향상된 이방성 벌크자석을 제조할 수 있다.

[0045] 이하, 상기 제조방법의 각 단계를 순서대로 자세히 설명한다.

[0046] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 자성분말을 준비하는 단계는 금속을 포함하는 잉곳을 멜트 스피닝하여 리본을 제조하는 단계; 및 상기 리본을 분쇄하여 자성분말을 제조하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 우선 화학식 $Re_aCe_bTi_cFe_{100-a-b-c-d-e}M_dB_e$의 조성을 가지는 잉곳(금속을 포함하는 잉곳)을 준비한다. 잉곳을 준비하는 단계는 상기 조성에 해당하는 성분의 원료 물질을, 상기 조성에 대응하는 함량(원자%)으로 혼합하여 용융하고 잉곳을 제조하는 것일 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 금속을 포함하는 잉곳을 멜트스피닝하여 리본을 제조한다. 상기 멜트스피닝 과정에서, 잉곳은 용융되고 금속 휠, 일반적으로 구리 휠 상에서 냉각되어 리본 형상으로 제조될 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 리본을 분쇄하여 자성분말을 제조하는 것일 수 있다. 상기 분쇄는 특별히 그 방법에 제한이 없으며, 해당 기술분야에서 공지된 방법으로 수행되는 것일 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 멜트스피닝은 10 m/s 이상 50 m/s 이하의 회전속도로 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로 상기 멜트스피닝은 10 m/s 이상 50 m/s 이하, 10 m/s 이상 40 m/s 이하, 10 m/s 이상 30 m/s 미만, 15 m/s 이상 25 m/s 이하 또는 30 m/s 이상 40 m/s 이하의 회전속도로 수행될 수 있다. 전술한 회전속도로 멜트스피닝이 수행되는 경우, 용융된 잉곳이 급냉되어 리본이 용이하게 제조될 수 있다. 또한, 상기 멜트스피닝 속도를 조절하여 상기 리본의 냉각속도를 조절할 수 있고, 결정질 리본 또는 비정질 리본을 제조할 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 자성분말은 결정질 또는 비정질인 것일 수 있다. 상기 언급한 것과 같이, 상기 자성분말은 리본을 분쇄하여 제조되기 때문에 결정질 리본을 분쇄하면 결정질 자성분말을 제조할 수 있고, 비정질 리본을 분쇄하면 비정질 자성분말을 제조할 수 있다. 상기 이방성 벌크자석은 결정질 자성분말로 제조됨으로써 보자력, 잔류자화 및 최대자기에너지적이 향상될 수 있다. 또한, 상기 이방성 벌크자석은 비정질 자성분말로 제조됨으로써 보자력 및 최대자기에너지적이 향상될 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 자성분말을 가압소결하여 등방성 벌크자석을 제조한다. 상기 가압소결은 상기 자성분말을 성형틀에 넣고 압력을 가하는 것일 수 있고, 이렇게 제조된 성형체는 등방성 벌크자석일 수 있으며 가압소결 과정에서 결정립이 형성될 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 가압소결은 소결이 이루어질 수 있다면 특별히 그 방법에 있어서 제한사항은 없으나, 예를 들면 핫 프레스 소결, 열간정수압 소결, 방전 플라즈마 소결 및 마이크로파 소결로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 방법에 의하여 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 가압소결은 예를 들어 핫프레스 장비를 이용하여 수행될 수 있으며, 구체적으로 챔버 내 몰드에 자성분말을 삽입한 후 진공 또는 불활성 가스 분위기에서 특정 온도까지 승온한 후 분말에 압력을 가하여 소결하는 장치를 이용하는 것일 수 있다.

상기 가압소결 공정은 자성분말을 조밀하게 결속시키는 단계로서, 자석을 벌크화하는 단계라고 할 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 가압소결은 500 ℃ 내지 900 ℃의 온도 및 50 MPa 내지 1000 MPa의 압력에서 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 가압소결 온도는 500 ℃ 내지 900 ℃, 500 ℃ 내지 800 ℃, 600 ℃ 내지 900 ℃ 또는 600 ℃ 내지 800 ℃일 수 있고, 상기 가압소결 압력은 50 MPa 내지 1000 MPa, 50 MPa 내지 750 MPa, 50 MPa 내지 500 MPa, 50 MPa 내지 250 MPa 또는 50 MPa 내지 150 MPa일 수 있다. 상기 가압소결의 온도 및 압력이 전술한 범위인 경우, 상기 자성분말의 외표면이 적절하게 용융하며 소결될 수 있고, 내부에 크기가 작은(미세한) 결정립이 형성될 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 등방성 벌크자석을 열간변형하여 이방성 벌크화한다. 상기 열간변형 공정을 통해 상기 등방성 벌크자석에 포함된 결정립을 정렬할 수 있고, 이러한 이방화를 통해 이방성 벌크자석을 제조할 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 열간변형은 500 ℃ 내지 900 ℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 열간변형 온도는 500 ℃ 내지 900 ℃, 500 ℃ 내지 800 ℃, 600 ℃ 내지 900 ℃ 또는 600 ℃ 내지 800 ℃일 수 있다. 또한, 상기 열간변형 압력은 50 MPa 내지 1000 MPa, 50 MPa 내지 750 MPa, 50 MPa 내지 500 MPa, 50 MPa 내지 250 MPa, 50 MPa 내지 150 MPa 또는 100 MPa 내지 300 MPa일 수 있다. 상기 가압소결의 온도 및 압력이 전술한 범위인 경우, 상기 등방성 벌크자석의 결정립이 일 방향으로 잘 정렬될 수 있고, 이에 따라 이방성 벌크자석의 자기적 특성이 향상될 수 있다.

[0057] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 열간변형은 하기 식 2로 표현되는 변형률이 1 내지 2가 되도록 수행되는 것일 수 있다:

[0058] [식 2]

[0059] $\varepsilon = \ln(h_0/h)$

[0060] 상기 식 2에서, 상기 ε는 변형률을 의미하고, h_0는 초기 시료의 높이이며, h는 변형 후 시료의 높이이다. 상기 변형률이 전술한 식 2를 만족하는 경우, 결정립 이방화에 의해 잔류자속밀도가 증가될 수 있다. 구체적으로, 가압소결 및 열간변형 공정 중 내부 결정립은 판상의 형태로 성장될 수 있으며, 판상의 형태는 자화가 용이한 방향의 수직한 방향으로 늘어난 형태에 해당할 수 있다. 결정립계의 입계상의 융점은 공정온도보다 낮아 공정 중 입계상은 액상으로 존재하게 되는데 이 때 시료를 가압하면 내부 결정립이 회전하면서 각 결정립의 자화가 용이한 방향이 가압 방향에 수평하게 정렬되어 결정학적 이방화될 수 있다.

[0061] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 열간변형은 하기 식 3으로 표현되는 변형 속도가 0.001/s 내지 1.0/s이 되도록 수행되는 것일 수 있다:

[0062] [식 3]

[0063] $\dot{\varepsilon} = \varepsilon / t$

[0064] 상기 $\dot{\varepsilon}$는 변형 속도이고, 상기 ε는 변형률이고, 상기 t는 시간이다. 구체적으로, 상기 변형 속도는 0.001/s 내지 1.0/s, 0.01/s 내지 1.0/s 또는 0.1/s 내지 1.0/s일 수 있다. 상기 변형 속도가 전술한 범위인 경우, 상기 결정학적 이방화를 용이하게 수행할 수 있고, 이에 따라 이방성 벌크자석의 자기적 특성이 향상될 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 등방성 벌크자석을 열간변형하여 이방성 벌크화하는 단계 이후에, 후열처리하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0066] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 후열처리는 500 ℃ 내지 1000 ℃의 온도에서 10 분 내지 600 분 동안 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 후열처리 온도는 500 ℃ 내지 1000 ℃, 500 ℃ 내지 800 ℃, 600 ℃ 내지 1000 ℃, 600 ℃ 내지 800 ℃ 또는 650 ℃ 내지 750 ℃일 수 있고, 상기 후열처리 시간은 10 분 내지 600 분, 10 분 내지 300 분, 10 분 내지 120 분, 30 분 내지 300 분, 30 분 내지 120 분 또는 30 분 내지 90 분일 수 있다. 상기 후열처리의 온도 및 시간이 전술한 범위인 경우, 제조되는 이방성 벌크자석의 자기적 특성이 향상될 수 있다.

[0067] 본 발명의 이방성 벌크자석 및 이방성 벌크자석의 제조방법에서 언급된 사항은 서로 모순되지 않는 한 동일하게 적용된다.

[0068] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예, 실험예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 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.

[0069] **제조예 1. 자성분말의 제조**

[0070] Fe, Nd, FeB, Ce, Co, Ga, Ti 금속을 아크멜팅법(arc-melting)으로 $(Nd_{0.7}Ce_{0.3})_{13.6}Ti_2Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$(at%)의 조성을 갖는 잉곳으로 제조한 후, 상기 잉곳을 20 m/s의 휠 속도로 멜트 스피닝하여 결정질 리본(나노결정 리본)을 제조하였다. 상기 제조된 결정질 리본을 평균 직경 200 ㎛의 입자로 분쇄하여 결정질 자성분말(나노결정 자성분말)을 제조하였다. 상기 조성에서, "bal"은 다른 성분들의 함량을 모두 합하여 100이 되는 함량으로서 잔부를 의미한다.

[0071] **제조예 2 내지 제조예 4**

[0072] 하기 표 1과 같이 잉곳의 조성 및 멜트스피닝시 휠 속도를 조절하여 결정질 또는 비정질의 리본을 제조한 것을 제외하고, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로, 제조예 2 내지 제조예 4의 결정질 자성분말 또는 비정질 자성분말을 제조하였다.

표 1

[0073]

	조성	자성분말의 결정성
제조예 1	$(Nd_{0.7}Ce_{0.3})_{13.6}Ti_2Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$	결정질
제조예 2	$(Nd_{0.7}Ce_{0.3})_{13.6}Ti_2Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$	비정질
제조예 3	$(Nd_{0.7}Ce_{0.3})_{13.6}Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$	결정질
제조예 4	$(Nd_{0.7}Ce_{0.3})_{13.6}Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$	비정질

[0074] **실시예 1. 이방성 벌크자석의 제조**

[0075] 상기 제조예 1에서 제조된 결정질 자성분말을 가압소결 장비의 몰드에 투입하여 장착하고, 700 ℃ 에서 20 분간 100 MPa의 압력까지 가압소결하여 등방성 벌크자석으로 제조하였다. 상기 제조된 등방성 벌크자석을 700 ℃에서 0.1 s^{-1}의 변형속도로, 변형률이 1.5가 되도록 열간변형하여 이방성 벌크화한 다음, 700 ℃에서 1 시간 동안 후열처리하여 이방성 벌크자석을 제조하였다.

[0076] **실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2**

[0077] 하기 표 2와 같이 자성분말을 조절한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2의 이방성 벌크자석을 제조하였다.

표 2

[0078]

이방성 벌크자석	자성분말	자성분말의 결정성
실시예 1	제조예 1	결정질
실시예 2	제조예 2	비정질
비교예 1	제조예 3	결정질
비교예 2	제조예 4	비정질

[0079] **실험예 1. 자기적 특성 평가**

[0080] 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 이방성 벌크자석을 3 mm x 3 mm x 1 mm 크기의 시편으로 가공한 후 7 T의 펄스 자계를 이용하여 착자하였다. 상기 착자된 시편은 진동 시료 분석장치(VSM, LakeShore)를 이용하여 -1.8 T 내지 1.8 T 범위의 자기장을 가하여 스윕하며 자기 특성인 보자력 및 잔류자화도를 측정하였고, 그 결과를 도 1 및 도 2의 감자곡선으로 나타내었다.

[0081] 도 1 및 도 2를 보면, Ti를 포함하는 실시예 1 및 실시예 2의 이방성 벌크자석이 Ti를 포함하지 않는 비교예 1

및 비교예 2의 이방성 벌크자석보다 보자력이 우수한 것을 확인하였다.

[0082] 또한, 도 1 및 도 2에서 실시예 1 및 실시예 2의 그래프 넓이가 비교예 1 및 비교예 2의 그래프 넓이보다 넓으므로, 최대자기에너지적(BH_{max})도 우수한 것을 알 수 있다.

[0083] **실험예 2. SEM 이미지 측정**

[0084] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 이방성 벌크자석의 절단면을 주사 전자 현미경(SEM, JEOL ltd., 7001F)을 이용하여 촬영하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0085] 또한, 도 3의 SEM 이미지를 이용하여 실시예 1 및 비교예 1의 결정립의 평균 단축 길이, 평균 장축 길이 및 종횡비(Aspect ratio)를 측정하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0086] 도 3 및 도 4를 보면, Ti를 포함하는 실시예 1의 이방성 벌크자석은 Ti를 포함하지 않는 비교예 1의 이방성 벌크자석보다 결정립 크기가 작고, 종횡비는 증가한 것을 확인하였다.

[0087] 따라서, 실시예 1의 이방성 벌크자석은 Ti를 포함함으로써, 결정립 성장을 억제(결정립이 미세화)되고, 보자력 및 최대자기에너지적이 향상된 것을 알 수 있다.

[0088] **실험예 3. XRD 측정**

[0089] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 이방성 벌크자석을 X-선 회절분석기 (XRD, RIGAKU, D/MAX-2500)를 이용하여 X선 회절(XRD, x-ray diffraction) 패턴을 분석하였고, 그 결과를 도 5 및 도 6에 나타내었다.

[0090] 또한, 도 5 및 도 6의 XRD 패턴을 이용하여 실시예 1 및 비교예 1의 이방성 벌크자석 총 중량에 대한 결정상의 중량 분율(wt%)을 측정하였고, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

[0091]

실시예 1	중량 분율(wt%)	비교예 1	중량 분율(wt%)
$(Nd,Ce)_2(Fe,Ti)_{14}B$	95.17	$(Nd,Ce)_2Fe_{14}B$	90.38
Fe	0.04	Fe	0.44
$CeFe_2$	0.65	$CeFe_2$	6.98
Nd	2.49	Nd	2.20
$TiFe_2$	1.65		

[0092] 도 5, 도 6 및 표 3을 보면, Ti를 포함하는 실시예 1의 이방성 벌크자석은 Ti를 포함하지 않는 비교예 1의 이방성 벌크자석보다 희토류 원소(Nd,Ce)를 포함하는 $(Nd,Ce)_2(Fe,Ti)_{14}B$상(자성상) 분율이 증가하고, $CeFe_2$상(비자성상) 분율이 감소한 것을 확인하였다.

[0093] 따라서, 실시예 1의 이방성 벌크자석은 Ti를 포함함으로써 주상(자성상)의 분율이 증가하고, 부차상(비자성상)의 분율이 감소하여 보자력 및 최대자기에너지적이 향상된 것을 알 수 있다.

[0094] **실험예 4. 정렬도 평가**

[0095] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 이방성 벌크자석을 XRD 패턴 분석 결과를 기반으로, (hkl)면과 (001)면 사이 각도와 XRD peak 상대 강도(등방성 분말의 XRD peak 세기에 대한 제조 자석의 XRD peak 세기 비)에 대한 가우스 분포의 표준편차를 계산하여 정렬도를 평가하였고, 그 결과를 도 7 및 도 8에 나타내었다.

[0096] 도 7 및 도 8을 보면, Ti를 포함하는 실시예 1의 이방성 벌크자석은 Ti를 포함하지 않는 비교예 1의 이방성 벌크자석보다 결정면 사이의 각도 표준편차(σ)가 작은 것을 확인하였다. 여기서, 표준편차가 작은 것은 자석내 각 결정립의 c-축이 한방향으로 잘 정렬되어 있음을 의미한다.

[0097] 따라서, 실시예 1의 이방성 벌크자석은 Ti를 포함함으로써, 결정상의 정렬도가 향상되고, 잔류자화가 향상되는 것을 알 수 있다.

[0098] **실험예 5. 결정립 및 계면의 원소 함량 평가**

[0099] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 이방성 벌크자석을 상기 실험예 2과 동일한 방법으로 SEM 이미지를 측정하였

고, 그 결과를 도 9 및 도 10에 나타내었다.

[0100] 또한, 도 9 및 도 10의 결정립 간의 직선(TEM 이미지 상의 화살표) 방향으로 라인 스캔하여 각 원소의 함량을 측정하였고, 그 결과를 도 9, 도 10 및 표 4에 나타내었다.

표 4

[0101]

실시예 1	결정립의 원소 함량 (at%)	결정립 계면의 원소 함량(at%)	비교예 1	결정립의 원소 함량 (at%)	결정립 계면의 원소 함량(at%)
RE(Nd 및 Ce)	11.79	28.62	RE (Nd 및 Ce)	11.79	25.54
Fe 및 Co	78.81	55.10	Fe 및 Co	82.32	65.68
Ga	-	6.55	Ga	1.06	3.87
Ti	3.52	8.29			

[0102] 도 9, 도 10 및 표 4를 보면, Ti를 포함하는 실시예 1의 이방성 벌크자석은 Ti를 포함하지 않는 비교예 1의 이방성 벌크자석보다 결정립 계면에서 희토류 원소(Nd 및 Ce) 함량이 증가한 것을 확인하였다.

[0103] 따라서, 실시예 1의 이방성 벌크자석은 Ti를 포함함으로써, 결정립 계면에서의 희토류 원소 함량이 증가하여 보자력 및 최대자기에너지적이 향상된 것을 알 수 있다.

[0104] **실시예 1-1 내지 실시예 1-6, 실시예 2-1 내지 실시예 2-6**

[0105] 하기 표 5와 같이 조성 및 자성분말의 결정성을 조절한 것을 제외하고, 상기 제조예 1 및 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 1-1 내지 실시예 1-6, 실시예 2-1 내지 실시예 2-6의 이방성 벌크자석을 제조하였다.

표 5

[0106]

이방성 벌크자석	조성	자성분말의 결정성
실시예 1	$(Nd_{0.7}Ce_{0.3})_{13.6}Ti_2Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$	결정질
비교예 1	$(Nd_{0.7}Ce_{0.3})_{13.6}Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$	결정질
실시예 1-1	$(Nd_{0.7}Ce_{0.3})_{13.6}Ti_{0.5}Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$	결정질
실시예 1-2	$(Nd_{0.7}Ce_{0.3})_{13.6}Ti_1Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$	결정질
실시예 1-3	$(Nd_{0.7}Ce_{0.3})_{13.6}Ti_{1.5}Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$	결정질
실시예 1-4	$(Nd_{0.7}Ce_{0.3})_{13.6}Ti_{2.5}Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$	결정질
실시예 1-5	$(Nd_{0.7}Ce_{0.3})_{13.6}Ti_3Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$	결정질
실시예 1-6	$(Nd_{0.7}Ce_{0.3})_{13.6}Ti_4Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$	결정질
실시예 2	$(Nd_{0.7}Ce_{0.3})_{13.6}Ti_2Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$	비정질
비교예 2	$(Nd_{0.7}Ce_{0.3})_{13.6}Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$	비정질
실시예 2-1	$(Nd_{0.7}Ce_{0.3})_{13.6}Ti_{0.5}Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$	비정질
실시예 2-2	$(Nd_{0.7}Ce_{0.3})_{13.6}Ti_1Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$	비정질
실시예 2-3	$(Nd_{0.7}Ce_{0.3})_{13.6}Ti_{1.5}Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$	비정질
실시예 2-4	$(Nd_{0.7}Ce_{0.3})_{13.6}Ti_{2.5}Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$	비정질
실시예 2-5	$(Nd_{0.7}Ce_{0.3})_{13.6}Ti_3Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$	비정질
실시예 2-6	$(Nd_{0.7}Ce_{0.3})_{13.6}Ti_4Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$	비정질

[0107] **실험예 6. Ti 함량에 따른 이방성 벌크자석의 자기적 특성 평가**

[0108] 상기 실시예 1, 비교예 1, 실시예 1-1 내지 실시예 1-6, 실시예 2, 비교예 2, 실시예 2-1 내지 실시예 2-6에서

제조된 이방성 벌크자석을 상기 실험예 1과 동일한 방법으로 자기적 특성을 평가하였고, 그 결과를 도 11 및 도 12에 나타내었다.

[0109] 도 11을 보면, 결정질 자성분말로 제조된 이방성 벌크자석은 Ti를 0 at% 초과 4 at% 미만의 함량으로 포함할 때, Ti를 포함하지 않는 이방성 벌크자석보다 보자력이 우수한 것을 확인하였다.

[0110] 도 12를 보면, 비정질 자성분말로 제조된 이방성 벌크자석은 Ti를 0 at% 초과 4 at% 이하의 함량으로 포함할 때, Ti를 포함하지 않는 이방성 벌크자석보다 보자력이 우수한 것을 확인하였다.

[0111] **실시예 3-1 내지 실시예 3-4, 실시예 4-1 내지 실시예 4-4, 비교예 3, 비교예 4**

[0112] 하기 표 6과 같이 조성 및 자성분말의 결정성을 조절한 것을 제외하고, 상기 제조예 1 및 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 3-1 내지 실시예 3-4, 실시예 4-1 내지 실시예 4-4, 비교예 3, 비교예 4의 이방성 벌크자석을 제조하였다.

표 6

[0113]

이방성 벌크자석	조성	자성분말의 결정성
비교예 3	$(Nd_{0.6}Ce_{0.4})_{13.6}Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$	결정질
실시예 3-1	$(Nd_{0.6}Ce_{0.4})_{13.6}Ti_1Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$	결정질
실시예 3-2	$(Nd_{0.6}Ce_{0.4})_{13.6}Ti_2Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$	결정질
실시예 3-3	$(Nd_{0.6}Ce_{0.4})_{13.6}Ti_3Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$	결정질
실시예 3-4	$(Nd_{0.6}Ce_{0.4})_{13.6}Ti_4Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$	결정질
비교예 4	$(Nd_{0.5}Ce_{0.5})_{13.6}Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$	결정질
실시예 4-1	$(Nd_{0.5}Ce_{0.5})_{13.6}Ti_1Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$	결정질
실시예 4-2	$(Nd_{0.5}Ce_{0.5})_{13.6}Ti_2Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$	결정질
실시예 4-3	$(Nd_{0.5}Ce_{0.5})_{13.6}Ti_3Fe_{bal}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$	결정질

[0114] **실험예 7. Ce 및 Ti 함량에 따른 이방성 벌크자석의 자기적 특성 평가**

[0115] 상기 실시예 1, 비교예 1, 실시예 1-1 내지 실시예 1-6, 비교예 3, 실시예 3-1 내지 실시예 3-4, 비교예 4, 실시예 4-1 내지 실시예 4-4에서 제조된 이방성 벌크자석을 상기 실험예 1과 동일한 방법으로 자기적 특성을 평가하였고, 그 결과를 도 13에 나타내었다.

[0116] 도 13을 보면, 희토류 원소(Nd 및 Ce)의 총 몰수에 대한 Ce의 몰수(총 희토류 원소에 대한 Ce 원소의 몰 분율)가 0.3인 경우, Ti를 0 at% 초과 4 at% 미만의 함량으로 포함하는 이방성 벌크자석이 Ti를 포함하지 않는 이방성 벌크자석보다 보자력이 우수한 것을 확인하였다.

[0117] 희토류 원소(Nd 및 Ce)의 총 몰수에 대한 Ce의 몰수(총 희토류 원소에 대한 Ce 원소의 몰 분율)가 0.4인 경우, Ti를 포함하는 이방성 벌크자석이 Ti를 포함하지 않는 이방성 벌크자석보다 보자력이 우수한 것을 확인하였다.

[0118] 희토류 원소(Nd 및 Ce)의 총 몰수에 대한 Ce의 몰수(총 희토류 원소에 대한 Ce 원소의 몰 분율)가 0.5인 경우, Ti를 포함하는 이방성 벌크자석이 Ti를 포함하지 않는 이방성 벌크자석보다 보자력이 우수한 것을 확인하였다.

[0119] 또한, Ti 함량이 하기 식 1을 만족할 때, Ti를 포함하는 이방성 벌크자석의 보자력이 우수한 것을 알 수 있다.

[0120] [식 1]

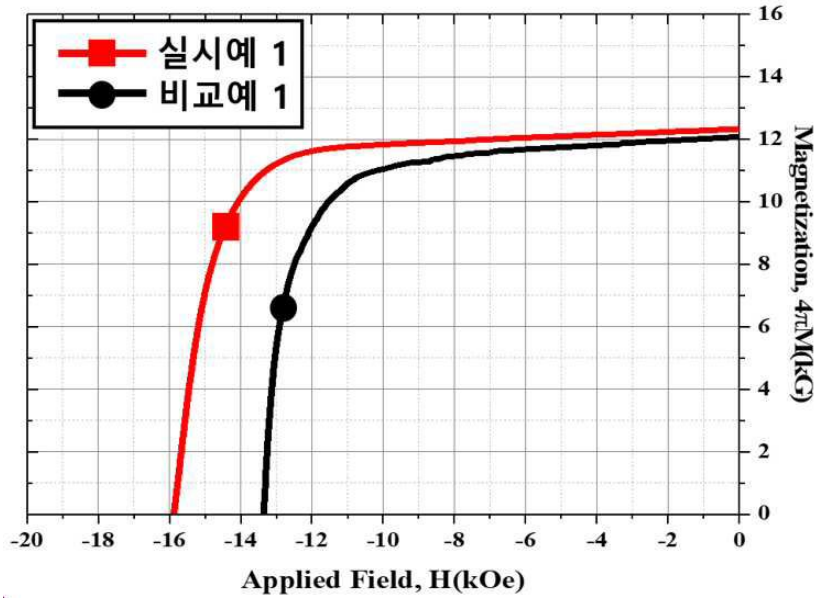
[0121] $0.25\times(10\times X-1) \leq$ Ti 함량 $\leq 1.75\times(10\times X-1)$

[0122] 상기 식 1에서 X는 희토류 원소의 총 몰수에 대한 Ce의 몰수(총 희토류 원소에 대한 Ce 원소의 몰 분율)이다.

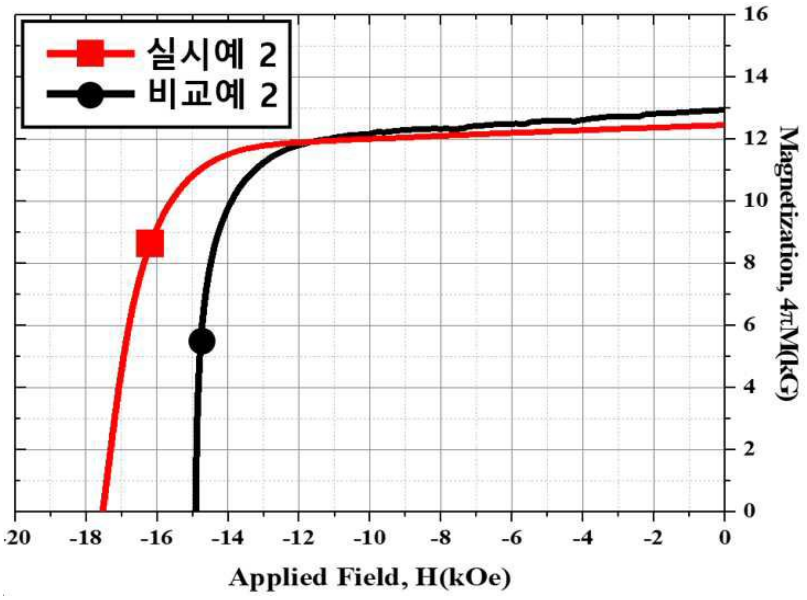
[0123] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

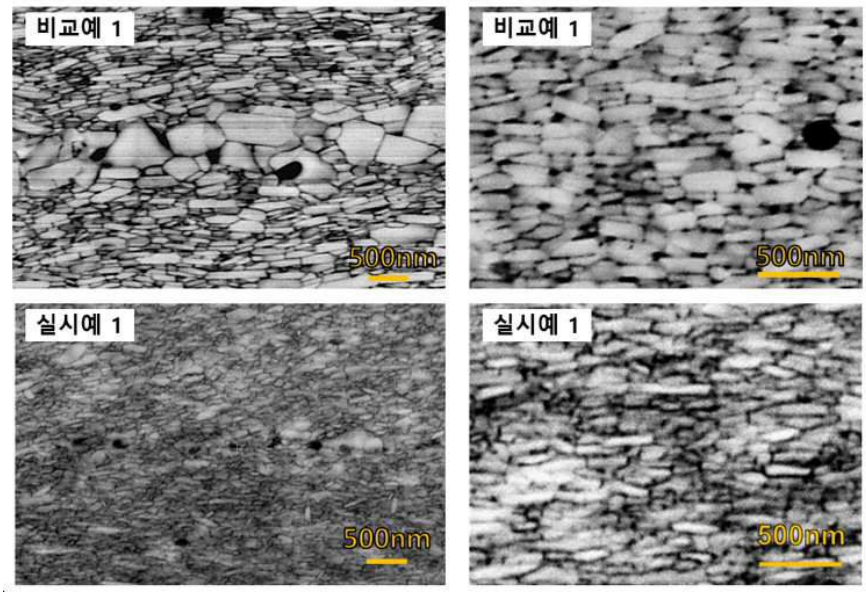
도면1


실시예 1
비교예 1
Magnetization, 4πM(kG)
Applied Field, H(kOe)
16
14
12
10
8
6
4
2
0
-20
-18
-16
-14
-12
-10
-8
-6
-4
-2
0

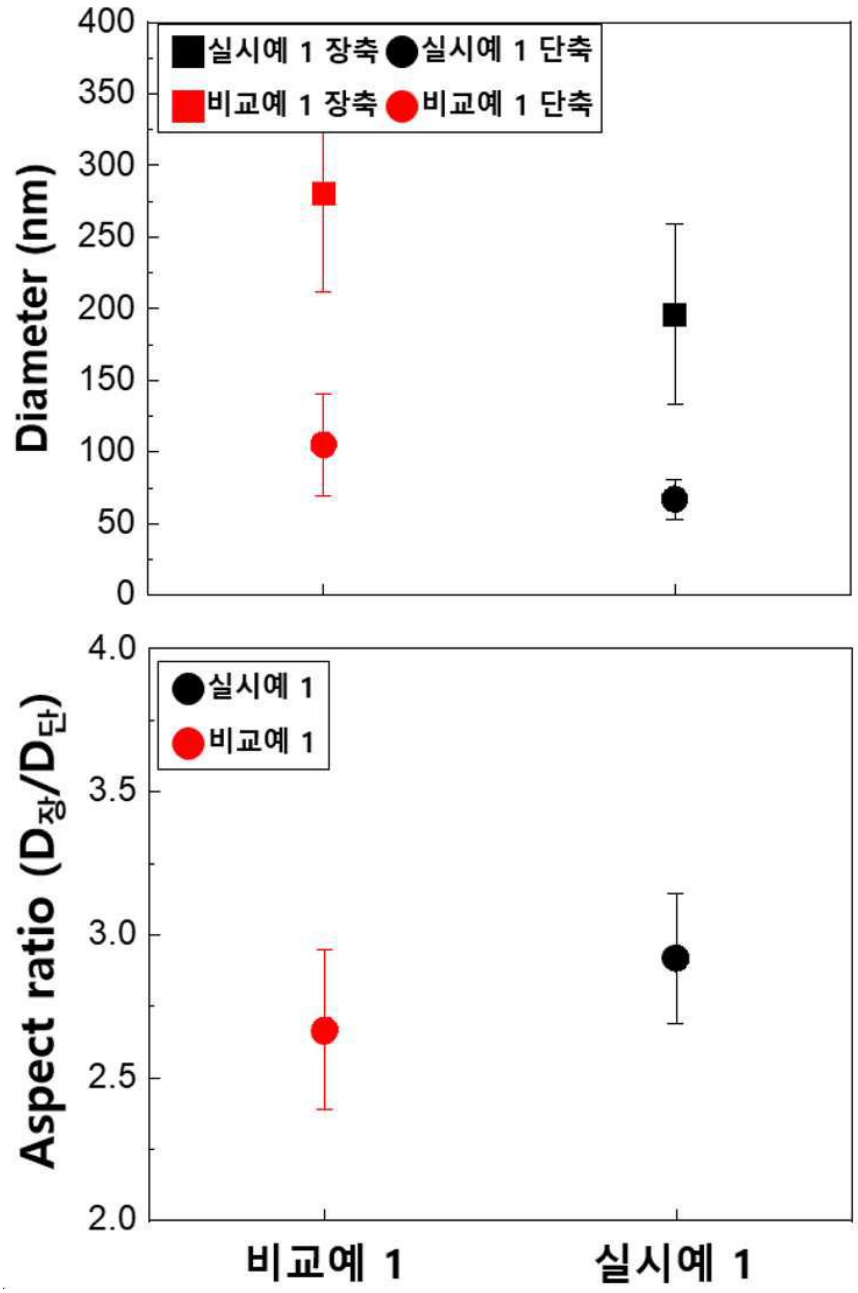
도면2


실시예 2
비교예 2
Magnetization, 4πM(kG)
Applied Field, H(kOe)
16
14
12
10
8
6
4
2
0
-20
-18
-16
-14
-12
-10
-8
-6
-4
-2
0

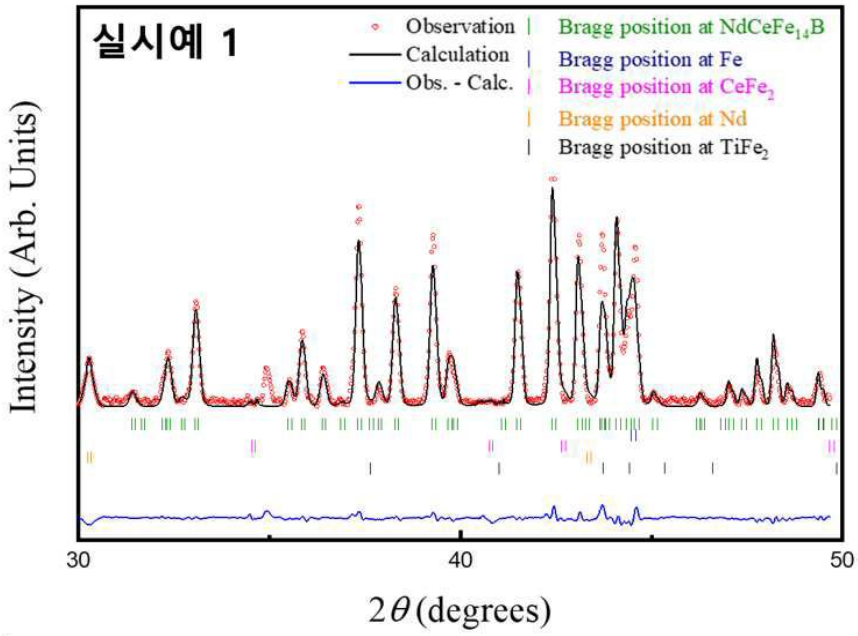
도면3



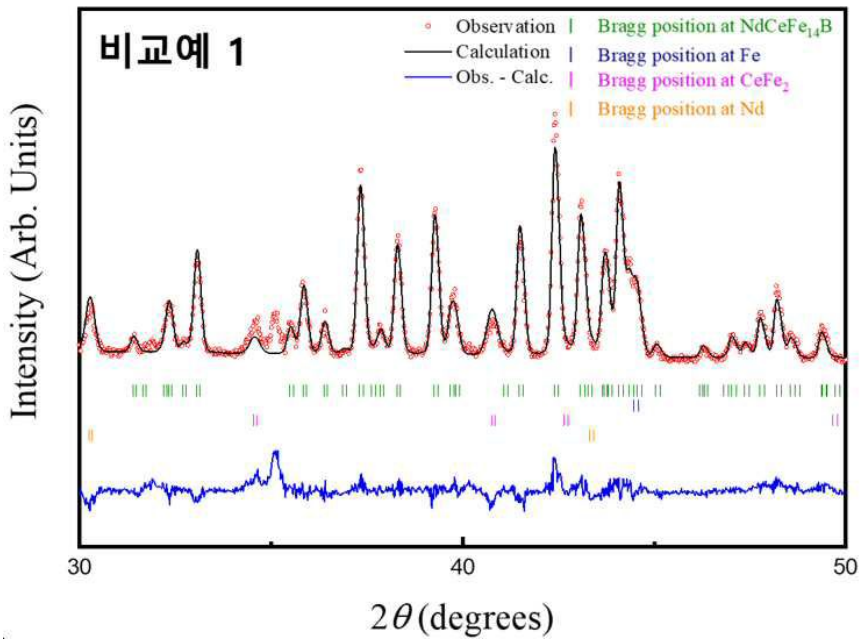
도면4


400
350
300
250
200
150
100
50
0
Diameter (nm)
실시예 1 장축
실시예 1 단축
비교예 1 장축
비교예 1 단축
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
Aspect ratio (D장/D단)
실시예 1
비교예 1
비교예 1
실시예 1

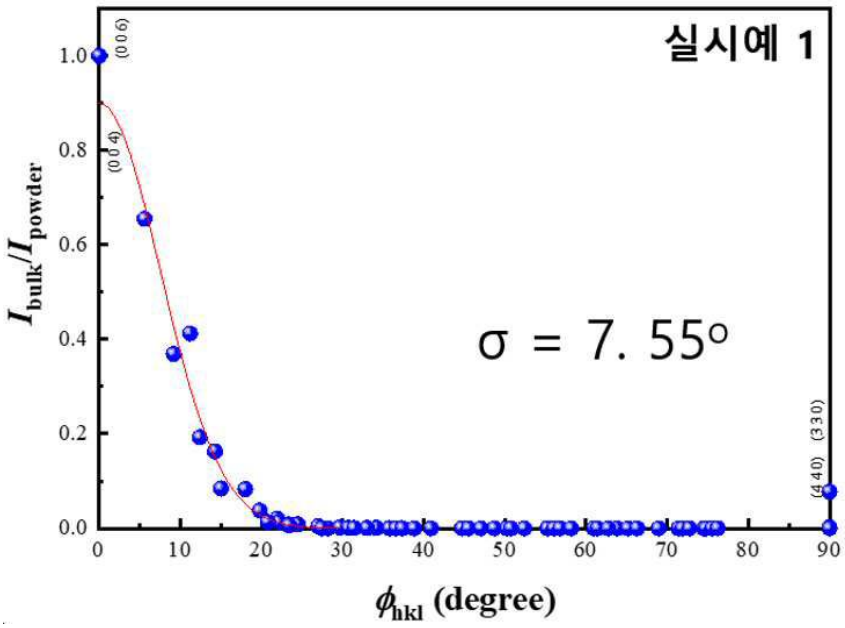
도면5


실시예 1
Observation
Calculation
Obs. - Calc.
Bragg position at $NdCeFe_{14}B$
Bragg position at Fe
Bragg position at $CeFe_2$
Bragg position at Nd
Bragg position at $TiFe_2$
Intensity (Arb. Units)
30
40
50
2θ (degrees)

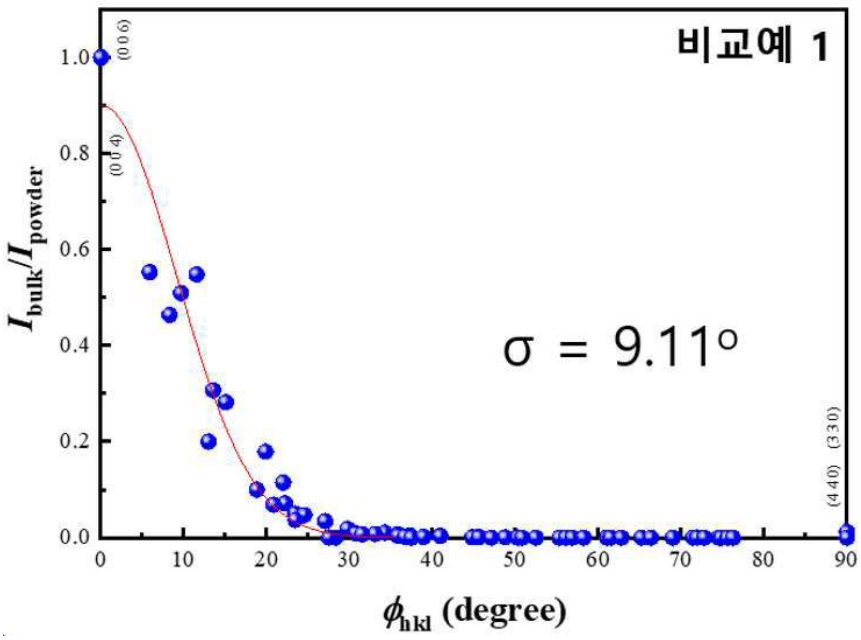
도면6


비교예 1
Observation
Calculation
Obs. - Calc.
Bragg position at $NdCeFe_{14}B$
Bragg position at Fe
Bragg position at $CeFe_2$
Bragg position at Nd
Intensity (Arb. Units)
30
40
50
2θ (degrees)

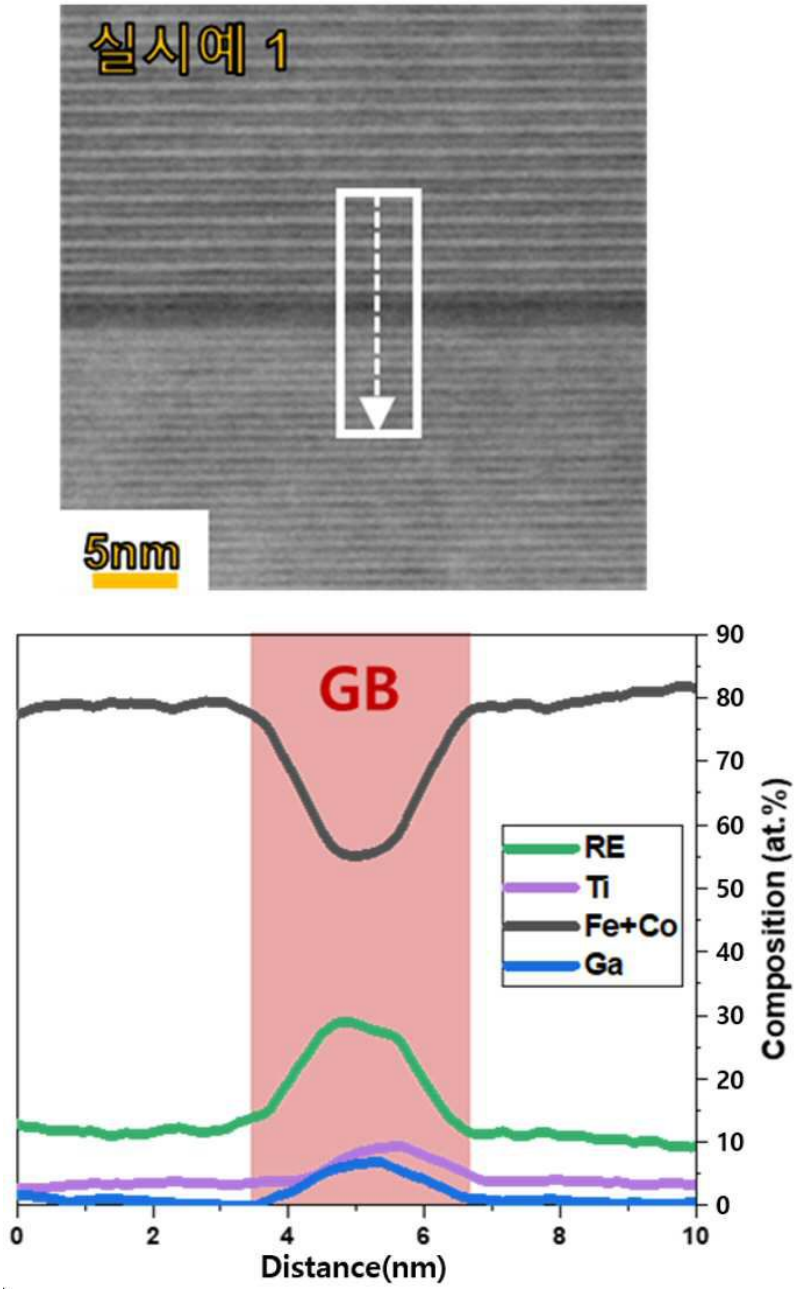
도면7


실시예 1
σ = 7. 55°
(006)
(004)
(440) (330)
I_{bulk}/I_{powder}
ϕ_{hkl} (degree)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90

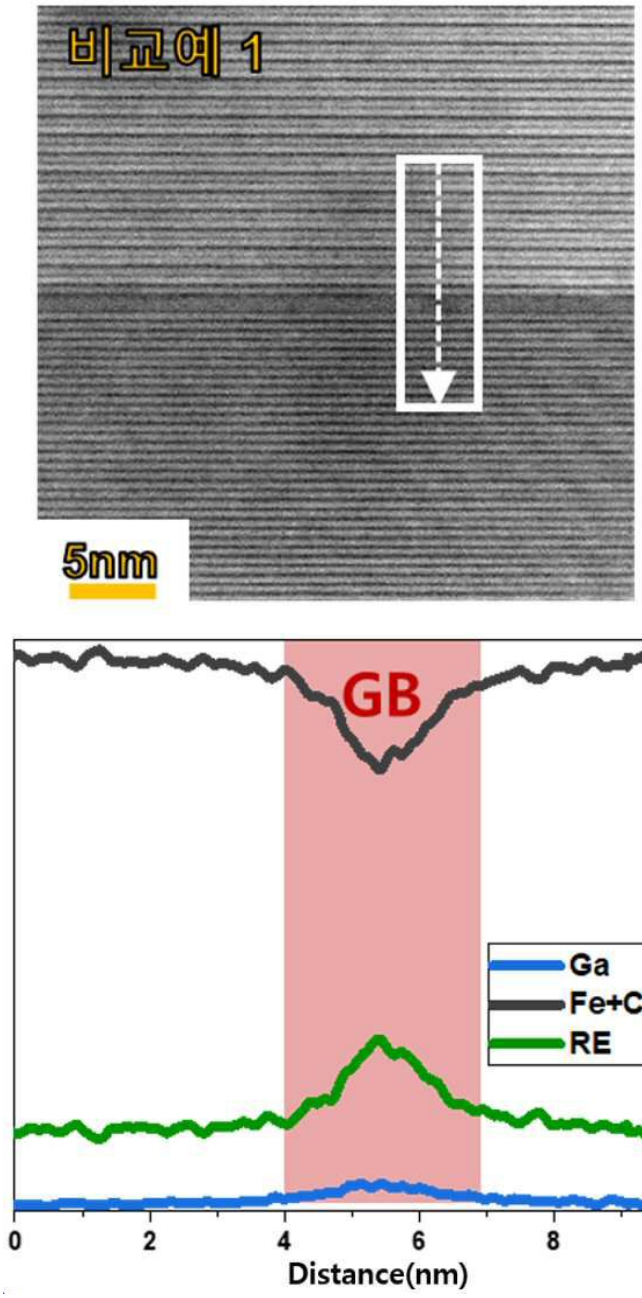
도면8


비교예 1
σ = 9.11°
(006)
(004)
(440) (330)
I_{bulk}/I_{powder}
ϕ_{hkl} (degree)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90

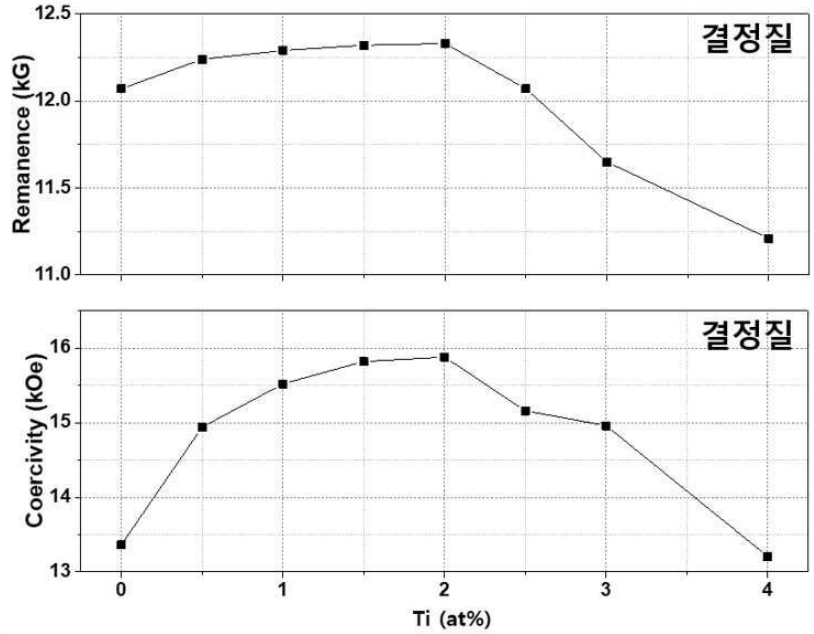
도면9


실시예 1
5nm
GB
RE
Ti
Fe+Co
Ga
Composition (at.%)
Distance(nm)
0
2
4
6
8
10
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90

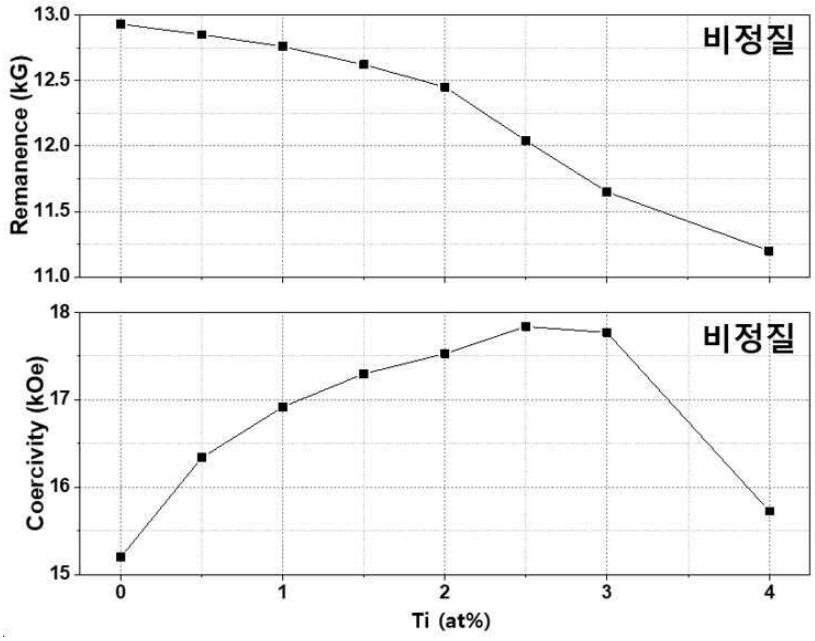
도면10


비교예 1
5nm
GB
Ga
Fe+Co
RE
Composition (at.%)
Distance(nm)
0
2
4
6
8
10
0
10
20
30
40
50
60
70
80

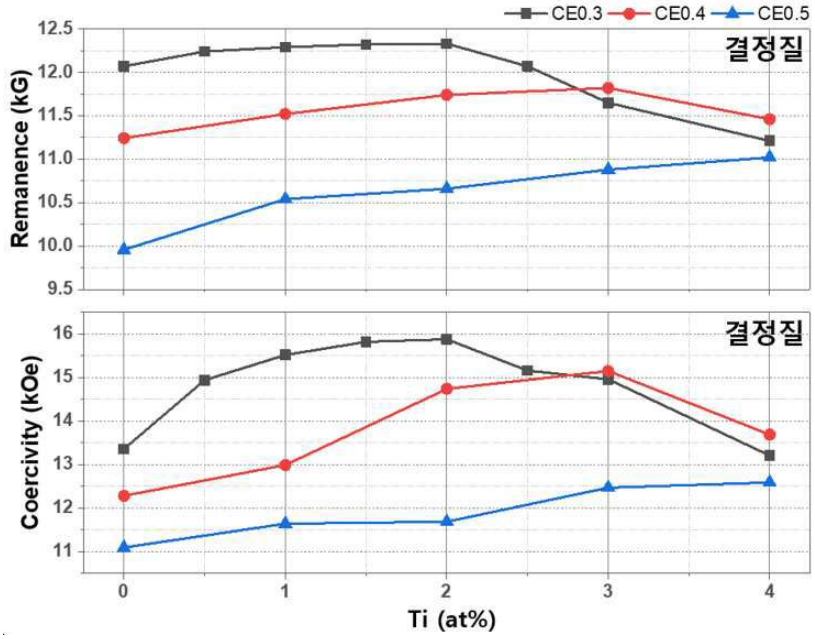
도면11


결정질
Remanence (kG)
12.5
12.0
11.5
11.0
결정질
Coercivity (kOe)
16
15
14
13
0
1
2
3
4
Ti (at%)

도면12


비정질
Remanence (kG)
13.0
12.5
12.0
11.5
11.0
비정질
Coercivity (kOe)
18
17
16
15
0
1
2
3
4
Ti (at%)

도면13


CE0.3
CE0.4
CE0.5
결정질
Remanence (kG)
12.5
12.0
11.5
11.0
10.5
10.0
9.5
결정질
Coercivity (kOe)
16
15
14
13
12
11
0
1
2
3
4
Ti (at%)