



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년01월28일
(11) 등록번호 10-1227273
(24) 등록일자 2013년01월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C22C 38/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-0130518

(22) 출원일자 2005년12월27일

심사청구일자 2010년08월18일

(65) 공개번호 10-2006-0074892

(43) 공개일자 2006년07월03일

(30) 우선권주장

JP-P-2004-00375784 2004년12월27일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2004296848 A*

EP01462531 A2

US06296720 B1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤

일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쵸메 6방 1고

(72) 발명자

야마모토, 겐지

일본 후쿠이켄 다케후시 기따고 2쵸메 1방 5고 신
에쓰 가가꾸고교 가부시끼가이샤 지세 자이료 켄
꾸쇼 내

히로마, 고이찌

일본 후쿠이켄 다케후시 기따고 2쵸메 1방 5고 신
에쓰 가가꾸고교 가부시끼가이샤 지세 자이료 켄
꾸쇼 내

미노와, 다케히사

일본 후쿠이켄 다케후시 기따고 2쵸메 1방 5고 신
에쓰 가가꾸고교 가부시끼가이샤 지세 자이료 켄
꾸쇼 내

(74) 대리인

구영창, 박보현, 김영, 김성완, 장수길

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 윤여분

(54) 발명의 명칭 Nd-Fe-B계 희토류 영구 자석 재료

(57) 요약

본 발명은, R-Fe-Co-B-Al-Cu(단, R은 Nd, Pr, Dy, Tb, Ho 중 1종 또는 2종 이상이고, Nd를 15 내지 33 질량% 함유함)계 희토류 영구 자석 재료에 있어서 M-B계 화합물, M-B-Cu계 화합물, M-C계 화합물(M은 Ti, Zr, Hf 중 1종 또는 2종 이상임) 중 2종 이상과, 또한 R 산화물이 합금 조직 중에 석출되고, 또한 그 석출 화합물의 평균 입경이 5 μm 이하이며, 합금 조직 중에 인접하여 석출된 화합물 사이의 최대 간격이 50 μm 이하로 분산되어 석출된 것을 특징으로 하는 Nd-Fe-B계 희토류 영구 자석 재료에 관한 것이다.

본 발명의 Nd-Fe-B계 희토류 영구 자석 재료에 따르면, 상기 M-B계 화합물, M-B-Cu계 화합물, M-C계 화합물의 2종 이상과 R 산화물을 미세하게 석출시킴으로써, 이상 입자 성장이 억제되고, 최적 소결 온도 폭도 넓어지며, 고 탄소, 저 산소 농도에서도 양호한 자기 특성을 갖는다.

특허청구의 범위

청구항 1

R-Fe-Co-B-Al-Cu(단, R은 Nd, Pr, Dy, Tb, Ho 중 1종 또는 2종 이상이고, Nd를 15 내지 33 질량% 함유함)계 희토류 영구 자석 재료에 있어서, M-B계 화합물, M-B-Cu계 화합물, M-C계 화합물(M은 Ti, Zr, Hf 중 1종 또는 2종 이상임) 중 2종 이상과, 또한 R 산화물이 합금 조직 중에 석출되고, 석출 화합물의 평균 입경이 $5\ \mu\text{m}$ 이하이며, 합금 조직 중에 인접하여 석출된 화합물 사이의 최대 간격이 $50\ \mu\text{m}$ 이하로 분산되어 석출된 것을 특징으로 하는 Nd-Fe-B계 희토류 영구 자석 재료.

청구항 2

제1항에 있어서, 주상(主相) 성분인 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 상의 존재 용량 비율이 89 내지 99 %이고, 희토류 또는 희토류와 전이 금속의 붕소화물과 탄화물과 산화물의 합계의 존재 용량 비율이 0.1 내지 3 %인 Nd-Fe-B계 희토류 영구 자석 재료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 입경 $50\ \mu\text{m}$ 이상의 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 상의 거대 이상 성장 입자가, 금속 조직 전체에 대한 존재 용량 비율로 3 % 이하인 Nd-Fe-B계 희토류 영구 자석 재료.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 자기 특성이 Br에서 12.5 kG 이상이고, 보자력(保磁力) iH_c 가 10 kOe 이상이며, 각 형비 $4 \times (\text{BH})_{\text{max}}/\text{Br}^2$ 가 0.95 이상인 Nd-Fe-B계 희토류 영구 자석 재료.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, Nd-Fe-B계 자석 합금이 질량 백분율로, R 27 내지 33 % (단, R은 Nd, Pr, Dy, Tb, Ho 중 1종 또는 2종 이상이며, Nd를 15 내지 33 % 함유함), Co 0.1 내지 10 %, B 0.8 내지 1.5 %, Al 0.05 내지 1.0 %, Cu 0.02 내지 1.0 %, Ti, Zr 및 Hf에서 선택되는 원소 0.02 내지 1.0 %, C 0.1 % 초과 0.3 % 이하, O 0.04 내지 0.4 %, N 0.002 내지 0.1 %, 및 나머지 Fe 및 불가피한 불순물을 포함하는 Nd-Fe-B계 희토류 영구 자석 재료.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

종래기술의 문헌 정보

[0001] <특허 문헌 1> 일본 특허 공개 2002-75717호 공보

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0002] 본 발명은 Nd-Fe-B계 희토류 영구 자석 재료에 관한 것이다.

[0003] 희토류 영구 자석은 우수한 자기 특성과 경제성 때문에 전기·전자 기기의 분야에서 많이 이용되고 있고, 최근 점점 그의 고성능화가 요구되고 있다.

[0004] R-Fe-B계 희토류 영구 자석을 고특성화하기 위해서는, 합금 중의 주상(主相) 성분인 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 상의 존재 비율을 증대시키는 것이 필요하다. 그것은 비자성상인 Nd 풍부상을 감소시키는 것과 동일한 의미이다. 그 때문에 Nd 풍부상을 가능한 한 산화나 탄화나 질화시키지 않도록 합금의 산소·탄소·질소 농도를 저하시키는 것이 필요하다.

- [0005] 그러나, 합금 중의 산소 농도를 저하시키면 소결 공정에서 이상 입자 성장이 발생하기 쉽고, Br은 높지만 iHc가 낮아 (BH)_{max}가 불충분하고 각형성이 나쁜 자석이 된다.
- [0006] 본 발명자는 앞서 제안한 일본 특허 공개 2002-75717호 공보(특허 문헌 1)에서 서술한 바와 같이, 자기 특성의 향상을 도모하기 위해서 제조 공정 중의 산소 농도를 저감시키고, 합금 중의 산소 농도를 저하시키더라도, ZrB 화합물, NbB 화합물 또는 HfB 화합물을 자석 중에 미세하면서 또한 한결같이 석출시킴으로써, 최적 소결 온도 영역을 현저히 확대하고, 이상 입자 성장이 적으면서 고성능인 Nd-Fe-B계 희토류 영구 자석 재료의 생산이 가능해진 것을 보고하였다.
- [0007] 또한, 본 발명자는 자석 합금의 비용 절감을 도모하기 위해서, 큰 탄소 농도를 갖는 저가의 원료를 사용하여 제조하였더니, iHc가 현저히 저하되고, 각형성도 나빠지며, 제품으로서는 사용 불가해지는 특성밖에 얻어지지 않았다.
- [0008] 이 자기 특성의 현저한 저하는, 현존하는 초고특성 자석이 R 풍부상을 필요 최소한의 양으로 하고 있어서, 약간의 탄소 농도의 증가에 의해서도, 산화되지 않은 R 풍부상의 대부분이 탄화물이 되기 때문에, 액상 소결에 필요한 R 풍부상이 극단적으로 감소하였기 때문이라고 생각된다.
- [0009] 지금까지 공업적으로 생산되어 온 Nd계 소결 자석은 탄소 농도가 약 0.05 %를 초과하면 보자력(保磁力)이 감소되기 시작하고, 약 0.1 %를 초과하면 제품으로서 사용 불가해지는 것으로 알려져 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0010] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것이며, 고탄소, 저산소 농도에서도 이상 입자의 성장이 억제되고, 최적 소결 온도 폭도 넓어지며, 양호한 자기 특성을 갖는 Nd-Fe-B계 희토류 영구 자석 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

- [0011] 본 발명자는 상기 문제를 해결하기 위해서 예의 검토한 결과, Co, Al, Cu를 함유하는 고탄소 농도의 R-Fe-B계 희토류 영구 자석 중에, M-B계 화합물 및 M-B-Cu계 화합물 및 M-C계 화합물(M은 Ti, Zr, Hf 중 1종 또는 2종 이상임) 중 2종 이상과, 또한 R 산화물이 합금 조직 중에 석출되고, 또한 그 석출 화합물의 평균 입경이 5 μ m 이하이며, 합금 조직 중에 인접하여 석출된 화합물 사이의 최대 간격이 50 μ m 이하로 균일하게 분산되어 석출됨으로써, 주로 탄소 농도가 큰 Nd계 자석 합금의 자기 특성을 현저히 개량하고, 탄소 농도가 0.05 질량%, 특히 0.1 질량%를 넘어도 보자력이 열화되지 않는 Nd-Fe-B계 희토류 자석을 얻는 것에 성공한 것이다.
- [0012] 따라서, 본 발명은 하기 Nd-Fe-B계 희토류 영구 자석 재료를 제공한다.
- [0013] (I) R-Fe-Co-B-Al-Cu(단, R은 Nd, Pr, Dy, Tb, Ho 중 1종 또는 2종 이상이며, Nd를 15 내지 33 질량% 함유함)계 희토류 영구 자석 재료에 있어서, M-B계 화합물, M-B-Cu계 화합물, M-C계 화합물(M은 Ti, Zr, Hf 중 1종 또는 2종 이상임) 중 2종 이상과, 또한 R 산화물이 합금 조직 중에 석출되고, 또한 그 석출 화합물의 평균 입경이 5 μ m 이하이며, 합금 조직 중에 인접하여 석출된 화합물 사이의 최대 간격이 50 μ m 이하로 분산되어 석출된 것을 특징으로 하는 Nd-Fe-B계 희토류 영구 자석 재료.
- [0014] (II) 상기 (I)에 있어서, 주상 성분인 R₂Fe₁₄B₁상의 존재 용량 비율이 89 내지 99 %이고, 희토류 또는 희토류와 전이 금속의 붕소화물과 탄화물과 산화물의 합계의 존재 용량 비율이 0.1 내지 3 %인 Nd-Fe-B계 희토류 영구 자석 재료.
- [0015] (III) 상기 (I) 또는 (II)에 있어서, 입경 50 μ m 이상의 R₂Fe₁₄B₁상의 거대 이상 성장 입자가 금속 조직 전체에 대한 존재 용량 비율로 3 % 이하인 Nd-Fe-B계 희토류 영구 자석 재료.
- [0016] (IV) 상기 (I), (II) 또는 (III)에 있어서, 자기 특성이 Br에서 12.5 kG 이상이고, 보자력 iHc가 10 kOe 이상이며, 각형비 $4 \times (BH)_{\max} / Br^2$ 가 0.95 이상인 Nd-Fe-B계 희토류 영구 자석 재료.
- [0017] (V) 상기 (I) 내지 (IV) 중 어느 하나에 있어서, Nd-Fe-B계 자석 합금이 질량 백분율로 R 27 내지 33 % (단, R은 Nd, Pr, Dy, Tb, Ho 중 1종 또는 2종 이상이며, Nd를 15 내지 33 % 함유함), Co 0.1 내지 10 %, B 0.8 내지 1.5 %, Al 0.05 내지 1.0 %, Cu 0.02 내지 1.0 %, Ti, Zr 및 Hf에서 선택되는 원소 0.02 내지 1.0 %, C 0.1 % 초과 0.3 % 이하, O 0.04 내지 0.4 %, N 0.002 내지 0.1 % 및 나머지 Fe 및 불가피한 불순물을 포함

하는 Nd-Fe-B계 희토류 영구 자석 재료.

[0018] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

[0019] 본 발명의 Nd-Fe-B계 희토류 영구 자석 재료는 R-Fe-Co-B-Al-Cu(단, R은 Nd, Pr, Dy, Tb, Ho 중 1종 또는 2종 이상이지만, Nd를 15 내지 33 질량% 함유함)계 희토류 영구 자석 재료이며, 바람직하게는 탄소를 0.1 질량% 초과 0.3 질량% 이하, 특히 0.1 질량% 초과 0.2 질량% 이하 함유하고, 주상 성분인 Nd₂Fe₁₄B₁상의 존재 용량 비율이 89 내지 99 %이고, 희토류 또는 희토류와 전이 금속의 붕소화물과 탄화물과 산화물의 존재 용량 비율이 0.1 내지 3 %인 Nd-Fe-B계 자석 합금에 있어서, 상기 합금의 금속 조직 중에 M을 Ti, Zr, Hf 중 1종 또는 2종 이상으로 하고, M-B 화합물, M-B-Cu 화합물, M-C 화합물 중 적어도 2종 이상과, 또한 R 산화물이 합금 조직 중에 석출되고, 또한 그 석출 화합물의 평균 입경이 5 μ m 이하이고, 또한 상기 합금 중에 인접하여 존재하는 화합물 사이의 최대 간격이 50 μ m 이하로 균일하게 분산된 것을 특징으로 한다.

[0020] 상기 Nd-Fe-B계 자석 합금의 자기 특성은, 자성을 발현하는 Nd₂Fe₁₄B₁상의 존재 용량 비율을 증대시키고, 그에 반비례하여 비자성의 Nd 풍부한 입계상을 적게 함으로써, 잔류 자속 밀도와 에너지 축적의 향상이 도모되어 왔다. Nd 풍부상은 주상 Nd₂Fe₁₄B₁상의 결정 입계를 클리닝하고, 입계의 불순물이나 결정 결함을 제거함으로써 보자력을 발생시키는 역할을 담당하고 있다. 따라서, 자속 밀도가 얼마간 높아진다고 해서, 자석 합금 조직 중에서 Nd 풍부상을 완전히 없애는 것은 불가능하고, 소량의 Nd 풍부상을 가능한 한 효율적으로 활용하여 입계의 클리닝을 행하게 하여, 얼마나 큰 보자력을 얻는가가 자기 특성 개발상의 요점이 된다.

[0021] 일반적으로, Nd 풍부상은 활성이기 때문에, 분쇄나 소결 공정 등을 통해서 쉽게 산화, 탄화 또는 질화되어 Nd가 소비된다. 그렇게 되면 입계 조직의 건전(健全)화를 완전히 행할 수 없고, 소정의 보자력이 얻어지지 않게 된다. 잔류 자속 밀도가 높으며 보자력이 큰 고성능 자석을 얻는, 바꿔 말하면 최소량의 Nd 풍부상을 효과하게 사용하여 자기 특성을 얻기 위해서는, 원재료를 포함하여 제조 공정 중에서의 Nd 풍부상의 산화나 탄화나 질화를 막는 대책이 필요해진다.

[0022] 소결 공정에서는, 미분의 소결 반응에 의해서 고밀도화가 진행된다. 성형된 미분은 소결 온도에서 상호 접합하면서 확산되고, 개재되는 빈 구멍을 외부에 배제함으로써 소결체 중의 공간을 충전하고, 수축시킨다. 이 때 공존하는 Nd 풍부한 액상이 소결 반응을 원활하게 촉진시킨다고 되어 있다.

[0023] 그러나, 탄소 농도가 큰 저가의 원료를 사용함으로써 소결체의 탄소 농도가 증가하면, Nd의 탄화물이 많이 생성되어, 결정 입계의 클리닝이나 입계의 불순물 또는 결정 결함을 제거할 수 없게 되고, 보자력이 현저히 저하되는 것으로 생각된다.

[0024] 따라서, 본 발명자는 고탄소 농도의 Nd-Fe-B계 자석 합금에 있어서, M-B 화합물, M-B-Cu 화합물, M-C 화합물의 2종 이상을 석출시킴으로써, Nd의 탄화물의 생성을 현저히 억제하고, 또한 주상 입자인 R₂Fe₁₄B₁상의 B를 C로 치환하는 것에 성공하여, 본 발명의 효과를 얻었다.

[0025] 또한, Nd의 함유량을 적게 하고, 또한 공정에서의 산화를 억제한 고탄성 Nd 자석에 있어서는, Nd 산화물의 존재량 부족 때문에 피닝(pinning) 효과를 충분히 발휘할 수 없게 된다. 이 때문에, 특정 결정 입자가 소결 온도에서 급격히 크게 성장하는 거대 이상 성장 입자 발생의 현상이 나타나고, 주로 각형성이 현저히 저하되는 것으로 생각된다.

[0026] 상기 문제에 대하여, Nd 자석 합금 중에 M-B 화합물, M-B-Cu 화합물, M-C 화합물 중 2종 이상과, 또한 R 산화물을 석출시킴으로써, 이들의 입계에서의 피닝 효과에 의해 소결체의 이상 입자 성장을 억제할 수 있다고 생각된다.

[0027] 이러한 M-B 화합물, M-B-Cu 화합물, M-C 화합물과 또한 R 산화물의 효과에 의해서, 넓은 소결 온도 범위에서 거대 이상 성장 입자의 발생을 억제하는 것이 가능해지고, 입경이 50 μ m 이상인 R₂Fe₁₄B₁상의 거대 이상 성장 입자를 금속 조직 전체에 대하여 존재 용량 비율로 3 % 이하로 할 수 있다.

[0028] 또한, M-B 화합물, M-B-Cu 화합물, M-C 화합물의 효과에 의해서, 고탄소 농도를 갖는 소결체의 보자력의 감소를 현저히 억제할 수 있고, 고탄소 농도에서도 고탄성 자석을 제조하는 것이 가능해졌다.

[0029] 이상과 같이, 본 발명의 희토류 영구 자석 재료는, 바람직하게는 주상 성분인 Nd₂Fe₁₄B₁상의 존재 용량 비율이 89 내지 99 %, 보다 바람직하게는 93 내지 98 %이고, 또한 희토류 또는 희토류와 전이 금속의 붕소화물과 탄

화물이나 산화물의 존재 용량 비율이 0.1 내지 3 %, 보다 바람직하게는 0.5 내지 2 %인 고특성 Nd-Fe-B계 자석 합금에 있어서, 상기 합금의 금속 조직 중에 M-B 화합물, M-B-Cu 화합물, M-C 화합물 중 2종 이상과, 또한 R 산화물이 합금 조직 중에 석출되고, 그 석출 평균 입경으로서는 5 μm 이하, 바람직하게는 0.1 내지 5 μm , 특히 0.5 내지 2 μm 이며, 또한 상기 합금 중에 인접하여 석출되는 최대 간격이 50 μm 이하, 바람직하게는 5 내지 10 μm 로 균일하게 분산된 것이며, 이 경우, 이 회토류 영구 자석 재료에 있어서 입경이 50 μm 이상인 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 상의 거대 이상 성장 입자가, 금속 조직 전체에 대하여 존재 용량 비율로 3 % 이하인 것이 바람직하다. 또한, Nd 풍부상은 0.5 내지 10 %, 특히 1 내지 5 %인 것이 바람직하다.

[0030] 여기서, 상기 회토류 영구 자석 합금은, 그의 조성으로서, 질량 백분율로 R=27 내지 33 %, 특히 28.8 내지 31.5 %, Co=0.1 내지 10 %, 특히 1.3 내지 3.4 %, B=0.8 내지 1.5 %, 바람직하게는 0.9 내지 1.4 %, 특히 0.95 내지 1.15 %, Al=0.05 내지 1.0 %, 특히 0.1 내지 0.5 %, 바람직하게는 0.9 내지 1.4 %, Cu=0.02 내지 1.0 %, 특히 0.05 내지 0.3 %, Ti, Zr 및 Hf에서 선택되는 원소=0.02 내지 1.0 %, 특히 0.04 내지 0.4 %, C=0.1 % 초과 0.3 % 이하, 특히 0.1 % 초과 0.2 % 이하, O=0.04 내지 0.4 %, 특히 0.06 내지 0.3 %, N=0.002 내지 0.1 %, 특히 0.005 내지 0.1 %, Fe=나머지, 또한 불가피한 불순물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0031] 여기서, R은 회토류 원소 중 1종 또는 2종 이상인 것을 나타내지만, Nd는 필수 원소이고, 합금 조성 중 Nd를 15 내지 33 질량%, 특히 18 내지 33 질량% 함유하는 것이 필요하다. 이 경우, R은 상술한 바와 같이 27 내지 33 질량% 함유하지만, 이것이 27 질량% 미만이면 iHc의 감소가 현저해질 우려가 있고, 33 질량%를 초과하면 Br의 감소가 현저해질 우려가 있기 때문에, 27 내지 33 질량%로 하는 것이 좋다.

[0032] 본 발명에 있어서 Fe의 일부를 Co로 치환하는 것은, 쿨리 온도 Tc의 개선 효과상에서 효과적이다. 또한, 자석을 고온 고습도 중에 노출시키는 경우의 소결체의 질량 감소에 있어서도 Co는 효과적이지만, Co가 0.1 질량% 미만이면 Tc 개선이나 질량 감소 개선의 효과가 적고, 비용면을 고려하여 0.1 내지 10 질량%로 하는 것이 좋다.

[0033] B는 0.8 질량% 미만이면 iHc의 감소가 현저해질 우려가 있고, 1.5 질량%를 초과하면 Br의 감소가 현저해질 우려가 있기 때문에, 0.8 내지 1.5 질량%로 할 수 있다.

[0034] Al은 비용을 들이지 않고 보자력 iHc를 상승시키는 데에 효과적이지만, 0.05 질량% 미만이면 iHc 증가의 효과가 매우 적고, 1.0 질량%를 초과하면 Br의 감소가 커질 우려가 있기 때문에, 0.05 내지 1.0 질량%로 하는 것이 좋다.

[0035] Cu는 0.02 질량% 미만이면 iHc 증가 효과가 매우 적고, 1.0 질량%를 초과하면 Br의 감소가 커질 우려가 있기 때문에, 0.02 내지 1.0 질량%로 하는 것이 좋다.

[0036] Ti, Zr 및 Hf에서 선택되는 원소는 Cu나 C와의 복합 효과에 의해 최적 소결 온도 영역을 넓히고, 또한 탄소와 화합물을 만들어 Nd 풍부상의 탄화를 막을 수 있으며, 자기 특성 중 특히 iHc의 증가에 효과가 있다. 0.02 질량% 미만이면 iHc 증가 효과가 매우 적고, 1.0 질량%를 초과하면 Br의 감소가 커질 우려가 있기 때문에, 0.02 내지 1.0 질량%로 하는 것이 좋다.

[0037] 탄소(C) 함유량은, 0.1 질량% 이하, 특히 0.05 질량% 이하에서는 본 발명의 의미를 충분히 살릴 수 없기 때문에 좋지 않고, 또한 0.3 질량%를 초과하면 본 발명의 효과를 발휘할 수 없게 되기 때문에, 0.1 질량% 초과 0.3 질량% 이하, 특히 0.1 질량% 초과 0.2 질량% 이하로 하는 것이 좋다.

[0038] 질소(N) 함유량은, 0.002 질량% 미만이면 과소결이 되기 쉽고, 각형성이 좋지 않으며, 또한 0.1 질량%를 초과하면 소결성 및 각형성이 나쁘고, 또한 보자력을 감소시킬 우려가 있기 때문에, 0.002 내지 0.1 질량%로 하는 것이 좋다.

[0039] 또한, 산소(O) 함유량은 0.04 내지 0.4 질량%인 것이 좋다.

[0040] 본 발명에서 사용하는 Nd, Pr, Dy, Tb, Cu, Ti, Zr, Hf 등의 원료는 Fe나 Al 등과의 합금이나 혼합물일 수도 있다. 또한, 사용 원료 중에 포함되거나, 또는 제조 공정 중에 혼입되는 0.2 질량% 이하의 소량의 La, Ce, Sm, Ni, Mn, Si, Ca, Mg, S, P, W, Mo, Ta, Cr, Ga, Nb의 존재는 본 발명의 효과를 손상시키지 않는다.

[0041] 본 발명의 영구 자석 재료는, 후술하는 실시예에 나타난 바와 같은 소용되는 재료를 사용하여 통상법에 따라서 합금을 얻은 후, 필요에 따라서 수소화 처리, 탈수소 처리를 행하고, 미분쇄하여 성형, 소결, 열처리함으로써

얻을 수 있으며, 또한 이합금법(二合金法)을 채용할 수도 있다.

- [0042] 이 경우, 특히 탄소 농도가 높은 원재료를 사용하고, 또한 Ti, Zr, Hf 첨가량이 이들의 적합한 존재 범위(0.02 내지 1.0 질량%)가 되도록 선정함으로써, 1,000 내지 1,200 °C에서 0.5 내지 5 시간 동안 불활성 가스 분위기 하에서 소결하고, 300 내지 600 °C에서 0.5 내지 5 시간 동안 불활성 가스 분위기하에서 더 열처리함으로써 본 발명의 자성 재료를 얻을 수 있다.
- [0043] 본 발명에 따르면, R-Fe-Co-B-Al-Cu계를 베이스로 하고, 고농도의 탄소와 극히 소량의 Ti, Zr 또는 Hf를 포함하는 R-Fe-Co-B-Al-Cu-Ti, Zr 또는 Hf계의 일정 조성 범위에서, 합금 주조, 분쇄, 성형, 소결, 또한 소결 온도보다 낮은 온도에서 열처리함으로써, 잔류 자속 밀도(Br)와 보자력(iHc)이 크고, 각형성이 우수하며, 또한 최적 소결 온도 영역이 넓은 자석 합금을 제공할 수 있다.
- [0044] 따라서, 본 발명의 영구 자석 재료는, 그의 자기 특성이 Br에서 12.5 kG 이상, 보자력 iHc가 10 kOe 이상, 각형비 $4 \times (BH)_{\max} / Br^2$ 가 0.95 이상인 우수한 자기 특성을 갖는 것으로 할 수 있다.
- [0045] <실시예>
- [0046] 이하, 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 하기의 실시예로 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 또한, 하기 실시예의 희토류 영구 자석 재료에 있어서, $R_2Fe_{14}B_1$ 상의 존재 용량 비율, 희토류 또는 희토류와 전이 금속의 붕소화물과 탄화물과 산화물의 존재 용량 비율, 및 입경 50 μm 이상의 $R_2Fe_{14}B_1$ 상 거대 이상 성장 입자의 존재 용량 비율은 표 13에 통합하여 나타내었다.
- [0048] 또한, 이하 실시예에 있어서, 탄소 농도가 큰 출발 원료란, 원료 중 탄소 농도의 합계가 0.1 질량% 초과 0.2 질량%까지이고, 종래 기술에서는 충분한 자기 특성이 얻어지지 않는 원료이다. 또한, 특별히 언급되지 않는 출발 원료는 탄소 농도의 합계가 0.005 내지 0.05 질량%이다.
- [0049] [실시예 1]
- [0050] 출발 원료로서, Nd, Pr, 전해철, Co, 페로보론, Al, Cu 및 티탄을 사용하고, 질량비로 28.9Nd-2.5Pr-BAL.Fe-4.5Co-1.2B-0.7Al-0.4Cu-XTi(X=0, 0.04, 0.4, 1.4)의 조성으로 배합한 후, 단(單) 롤 급냉법에 의해 합금을 얻었다. 얻어진 합금을 $+1.5 \pm 0.3 \text{ kgf/cm}^2$ 의 수소 분위기 중에서 수소화 처리를 행하고, 10^{-2} Torr 이하의 진공 중에서 800 °C×3 시간의 탈수소 처리를 행하였다. 이 때 얻어진 합금은 수소화·탈수소 처리에 의해서 수백 μm 의 조분말로 되어 있었다. 얻어진 조분말과 윤활제로서 0.1 질량%의 스테아린산을 V 믹서에서 혼합하고, 또한 질소 기류 중 젯 밀(jet mill)에서 평균 입경 3 μm 정도로 미분쇄하였다. 그 후, 이들 미분을 성형 장치의 금형에 충전하여 25 kOe의 자계 중에서 배향시키고, 자계에 수직 방향으로 0.5 톤/ cm^2 의 압력으로 성형하여, 그의 성형체를 1,000 °C부터 10 °C 마다 1,200 °C까지의 범위에서 2 시간 동안 Ar 분위기 중에서 소결하고, 또한 냉각시킨 후, 500 °C에서 1 시간 동안 Ar 분위기 중에서 열처리하여 각각의 조성의 영구 자석 재료를 얻었다. 또한, 이들 R-Fe-B계 영구 자석 재료에 있어서의 탄소(C), 산소(O), 질소(N) 함유량은 각각 C=0.111 내지 0.133 질량%, O=0.095 내지 0.116 질량%, N=0.079 내지 0.097 질량%였다.
- [0051] 얻어진 자기 특성의 결과를 표 1에 나타내었다. 0.04 % 및 0.4 % Ti 첨가품은 1,040 내지 1,070 °C에서 Br, iHc, 각형비가 거의 변하지 않고 양호하며, 최적 소결 온도 폭이 30 °C로 나타났다.
- [0052] 0 % Ti 첨가품은 본 실시예와 같은 탄소 농도 0.111 내지 0.133 질량%에서는 iHc가 낮고, 각형성도 나쁜 것으로 나타났다. 1.4 % Ti 첨가품은 1,040 내지 1,070 °C에서 Br, iHc, 각형비가 거의 변하지 않고 양호하며 최적 소결 온도 폭이 30 °C이지만, 첨가량이 너무 많기 때문에 Br, iHc가 모두 0.04 % 및 0.4 % Ti 첨가품에 비해 낮은 값으로 나타났다.

표 1

실시예 1

Ti 량 (wt%)	최적 소결 온도(℃)	Br(kG)	iHc(kOe)	각형비
0	1,040	13.61	1.1	0.256
0.04	1,040~1,070	13.79~13.91	12.7~13.5	0.968~0.972
0.4	1,040~1,070	13.75~13.88	12.4~12.9	0.965~0.971
1.4	1,040~1,070	13.56~13.69	11.3~11.9	0.963~0.969

[실시예 2]

출발 원료로서, 탄소 농도가 높은 Nd, Dy, 전해철, Co, 페로보론, Al, Cu 및 티탄을 사용하고, Ti 첨가량을 검토하여 질량비로 28.6Nd-2.5Dy-BAL.Fe-9.0Co-1.0B-0.8Al-0.6Cu-XTi(X=0.01, 0.2, 0.6, 1.5)의 조성으로 배합한 후, 고주파 용해시키고, 수냉 구리 주형에 주조함으로써, 각각의 조성의 주괴(鑄塊)를 얻었다. 이들 주괴를 브라운 밀에서 조분쇄하고, 얻어진 조분말과 윤활제로서 0.05 질량%의 라우르산을 V 믹서에서 혼합하며, 또한 질소 기류 중 젯 밀에서 처리하여 평균 입경 5 μm 정도의 미분을 얻었다. 그 후, 이들 미분을 성형 장치의 금형에 충전하여 15 kOe의 자계 중에서 배향시키고, 자계에 수직 방향으로 1.2 $\text{톤}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형하여, 그 성형체를 1,000 내지 1,200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 시간 동안 10^{-4} Torr 이하의 진공 분위기 중에서 소결하며, 더욱 냉각시킨 후, 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 동안 10^{-2} Torr 이하의 진공 분위기 중에서 열처리하여 각각의 조성의 영구 자석 재료를 얻었다. 또한, 이들 R-Fe-B계 영구 자석 재료에 있어서의 탄소(C), 산소(O), 질소(N) 함유량은 각각 C=0.180 내지 0.208 질량%, O=0.328 내지 0.398 질량%, N=0.027 내지 0.041 질량%였다.

얻어진 자기 특성의 결과를 표 2에 나타내었다. 0.2 % 및 0.6 % Ti 첨가품은 1,100 내지 1,130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 Br, iHc, 각형비가 거의 변하지 않고 양호하며, 최적 소결 온도 폭이 30 $^{\circ}\text{C}$ 로 나타났다.

0.01 % Ti 첨가품은 본 실시예와 같은 탄소 농도 0.180 내지 0.208 질량%에서는 iHc가 낮고, 각형성도 나쁜 것으로 나타났다.

1.5 % Ti 첨가품은 1,100 내지 1,130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 Br, iHc, 각형비가 거의 변하지 않고 양호하며, 최적 소결 온도 폭이 30 $^{\circ}\text{C}$ 이지만, 첨가량이 너무 많기 때문에 Br, iHc가 모두 0.2 % 및 0.6 % Ti 첨가품에 비해 낮은 값으로 나타났다.

표 2

실시예 2

Ti 량 (wt%)	최적 소결 온도(℃)	Br(kG)	iHc(kOe)	각형비
0.01	1,100	12.75	9.2	0.846
0.2	1,110~1,130	12.98~13.05	14.8~15.6	0.969~0.973
0.6	1,110~1,130	12.94~13.05	14.3~14.9	0.964~0.970
1.5	1,110~1,130	12.64~12.70	12.0~12.8	0.962~0.966

[실시예 3]

출발 원료로서, 탄소 농도가 높은 Nd, Tb, 전해철, Co, 페로보론, Al, Cu 및 티탄을 사용하고, 이합금법을 사용하여, 모(母) 합금을 질량비로 27.3Nd-BAL.Fe-0.5Co-1.0B-0.4Al-0.2Cu의 조성으로, 조제 합금을 질량비로 46.2Nd-17.0Tb-BAL.Fe-18.9Co-XTi(X=0.2, 4.0, 9.8, 25)의 조성으로 하였다. 혼합 후의 조성은 29.2Nd-1.7Tb-BAL.Fe-2.3Co-0.9B-0.4Al-0.2Cu-XTi(X=0.01, 0.2, 0.5, 1.3)였다. 모 합금은 단 롤 급냉법에 의해 제조하고, +0.5 내지 +2.0 kgf/cm^2 의 수소 분위기 중에서 수소화 처리를 행하여, 10^{-2} Torr 이하의 진공 중에서 500 $^{\circ}\text{C} \times 3$ 시간의 반(半) 탈수소 처리를 행하였다. 또한, 조제 합금을 고주파 용해시켜 수냉 구리 주형에 주조함으로써 주괴를 얻었다.

다음에, 모 합금 90 질량%와 조제 10 질량%를 칭량하고, 윤활제로서 PVA를 0.05 질량% 첨가하여 V 믹서에서 혼합하며, 또한 질소 기류 중 젯 밀에서 처리하여 평균 입경 4 μm 정도의 미분을 얻었다. 그 후, 이들 미분을 성형 장치의 금형에 충전하고, 15 kOe의 자계 중에서 배향시키며, 자계에 수직 방향으로 0.5 $\text{톤}/\text{cm}^2$ 의 압력으로

성형하여, 그 성형체를 1,000 ℃부터 10 ℃ 마다 1,200 ℃까지의 범위에서 2 시간 동안 10^{-4} Torr 이하의 진공 분위기 중에서 소결하고, 또한 냉각시킨 후, 500 ℃에서 1 시간 동안 10^{-2} Torr 이하의 Ar 가스 분위기 중에서 열처리하여 각각의 조성의 영구 자석 재료를 얻었다. 또한, 이들 R-Fe-B계 영구 자석 재료에 있어서의 탄소(C), 산소(O), 질소(N) 함유량은 각각 C=0.248 내지 0.268 질량%, O=0.225 내지 0.298 질량%, N=0.029 내지 0.040 질량%였다.

[0063] 얻어진 자기 특성의 결과를 표 3에 나타내었다. 0.2 % 및 0.5 % Ti 첨가품은 1,060 내지 1,090 ℃에서 Br, iHc, 각형비가 거의 변하지 않고 양호하며, 최적 소결 온도 폭이 30 ℃로 나타났다.

[0064] 0.01 % Ti 첨가품은 본 실시예와 같은 탄소 농도 0.248 내지 0.268 질량%에서는 iHc가 낮고, 각형성도 나쁜 것으로 나타났다. 1.3 % Ti 첨가품은 1,060 내지 1,090 ℃에서 Br, iHc, 각형비가 거의 변하지 않고 양호하며, 최적 소결 온도 폭이 30 ℃이지만, 첨가량이 너무 많기 때문에 Br, iHc 모두 0.2 % 및 0.5 % Ti 첨가품에 비해 낮은 값으로 나타났다.

표 3

실시예 3

Ti 량 (wt%)	최적 소결 온도(℃)	Br(kG)	iHc(kOe)	각형비
0.01	1,060	13.49	9.2	0.813
0.2	1,060~1,090	13.70~13.83	14.7~15.4	0.970~0.976
0.5	1,060~1,090	13.69~13.80	14.5~15.1	0.968~0.975
1.3	1,060~1,090	13.50~13.58	12.2~12.9	0.960~0.965

[0065]

[실시예 4]

[0066]

[0067] 출발 원료로서, 탄소 농도가 높은 Nd, Pr, Dy, 전해철, Co, 페로보론, Al, Cu 및 티탄을 사용하고, 앞선 실시예와 동일하게 이합금법을 사용하였다. 모 합금을 질량비로 26.8Nd-2.2Pr-BAL.Fe-0.5Co-1.0B-0.2Al의 조성으로, 조제 합금을 질량비로 37.4Nd-10.5Dy-BAL.Fe-26.0Co-0.8B-0.2Al-1.6Cu-XTi(X=0, 1.2, 7.0, 17.0)의 조성으로 하였다. 혼합 후의 조성은 27.9Nd-2.0Pr-1.1Dy-BAL.Fe-3.0Co-1.0B-0.2Al-0.2Cu-XTi(X=0, 0.1, 0.7, 1.7)였다. 모 합금·조제 합금 모두 단 롤 급냉법에 의해 제조하였다. 모 합금만 +0.5 내지 +2.0 kgf/cm²의 수소 분위기 중에서 수소화 처리를 행하고, 10^{-2} Torr 이하의 진공 중에서 500 ℃×3 시간의 반 탈수소 처리를 행하여, 평균 입경이 수백 μ m인 조분말을 얻었다. 또한, 조제 합금을 브라운 밀에서 분쇄하여 평균 입경이 수백 μ m인 조분말을 얻었다.

[0068] 다음에, 모 합금 90 질량%와 조제 10 질량%를 칭량하고, 윤활제로서 카프로산을 0.1 질량% 첨가하여 V 믹서에서 혼합하며, 또한 질소 기류 중 젯 밀에서 처리하여 평균 입경 5 μ m 정도의 미분을 얻었다. 그 후, 얻어진 미분을 성형 장치의 금형에 충전하여 20 kOe의 자계 중에서 배향시키고, 자계에 수직 방향으로 0.8 톤/cm²의 압력으로 성형하여, 그 성형체를 1,000 ℃부터 10 ℃ 마다 1,200 ℃까지의 범위에서 2 시간 동안 10^{-4} Torr 이하의 진공 분위기 중에서 소결하고, 또한 냉각시킨 후, 500 ℃에서 1 시간 동안 10^{-2} Torr 이하의 Ar 가스 분위기 중에서 열처리하여 각각의 조성의 영구 자석 재료를 얻었다. 또한, 이들 R-Fe-B계 영구 자석 재료에 있어서의 탄소(C), 산소(O), 질소(N) 함유량은 각각 C=0.198 내지 0.222 질량%, O=0.095 내지 0.138 질량%, N=0.069 내지 0.090 질량%였다.

[0069] 얻어진 자기 특성의 결과를 표 4에 나타내었다. 0.1 % 및 0.7 % Ti 첨가품은 1,070 내지 1,100 ℃에서 Br, iHc, 각형비가 거의 변하지 않고 양호하며, 최적 소결 온도 폭이 30 ℃로 나타났다.

[0070] Ti 무첨가품은 본 실시예와 같은 탄소 농도 0.198 내지 0.222 질량%에서는 iHc가 낮고, 각형성도 나쁜 것으로 나타났다. 1.7 % Ti 첨가품은 1,070 내지 1,100 ℃에서 Br, iHc, 각형비가 거의 변하지 않고 양호하며, 최적 소결 온도 폭이 30 ℃이지만, 첨가량이 너무 많기 때문에 Br, iHc가 모두 0.1 % 및 0.7 % Ti 첨가품에 비해 낮은 값으로 나타났다.

표 4

실시예 4

Ti 량 (wt%)	최적 소결 온도(°C)	Br(kG)	iHc(kOe)	각형비
0	1,070	12.98	0.5	0.095
0.1	1,070~1,100	13.89~14.01	11.9~12.5	0.971~0.975
0.7	1,070~1,100	13.78~13.92	12.0~12.6	0.969~0.975
1.7	1,070~1,100	13.46~13.53	10.1~10.5	0.961~0.967

이들 실시예 1 내지 4의 각 시료에 대하여 EPMA(Electron Probe Micro Analysis)에 의한 원소 분포상을 보면, Ti량이 본 발명의 적합 범위인 0.02 내지 1.0 질량%인 소결체 중에는, 직경이 5 μm 이하인 TiB 화합물, TiBCu 화합물 및 TiC 화합물이 50 μm 이하의 간격으로 한결같이 미세하게 석출되었다.

이로부터, 적정량의 Ti를 첨가하여, 소결체 중에 TiB 화합물, TiBCu 화합물 및 TiC 화합물을 한결같이 미세하게 석출시킴으로써, 이상 입자 성장이 억제되고, 최적 소결 온도 폭이 넓어지며, 이러한 고탄소·저산소 농도에서도 양호한 자기 특성이 얻어진 것으로 나타났다.

[실시예 5]

출발 원료로서, 탄소 농도가 높은 Nd, Pr, Dy, Tb, 전해철, Co, 페로보론, Al, Cu 및 지르코늄을 사용하고, Zr 첨가량의 비교로서, 질량비로 26.7Nd-1.1Pr-1.3Dy-1.2Tb-BAL.Fe-3.6Co-1.1B-0.4Al-0.1Cu-XZr(X=0, 0.1, 0.6, 1.3)의 조성으로 배합한 후, 쌍(雙) 롤 급냉법에 의해 합금을 얻었다. 얻어진 합금을 $+1.0 \pm 0.2 \text{ kgf/cm}^2$ 의 수소 분위기 중에서 수소화 처리를 행하고, 10^{-2} Torr 이하의 진공 중에서 700 °C×5 시간의 탈수소 처리를 행하였다. 이 때 얻어진 합금은 수소화·탈수소 처리에 의해서 수백 μm 의 조분말로 되어 있었다. 얻어진 조분말과 윤활제로서 0.1 질량%의 파나세트(Panacet(상품명); NOF Corp.)를 V 믹서에서 혼합하고, 또한 질소 기류 중 젯 밀에서 평균 입경 5 μm 정도로 미분쇄하였다. 그 후, 이들 미분을 성형 장치의 금형에 충전하여 20 kOe의 자계 중에서 배향시키고, 자계에 수직 방향으로 1.2 톤/ cm^2 의 압력으로 성형하여, 이들의 성형체를 1,000 내지 1,200 °C에서 2 시간 동안 Ar 분위기 중에서 소결하고, 또한 냉각시킨 후, 500 °C에서 1 시간 동안 Ar 분위기 중에서 열처리하여 각각의 조성의 영구 자석 재료를 얻었다. 또한, 이들 R-Fe-B계 영구 자석 재료에 있어서의 탄소(C), 산소(O), 질소(N) 함유량은 각각 C=0.141 내지 0.153 질량%, O=0.093 내지 0.108 질량%, N=0.059 내지 0.074 질량%였다.

얻어진 자기 특성의 결과를 표 5에 나타내었다. 0.1 % 및 0.6 % Zr 첨가품은 1,050 내지 1,080 °C에서 Br, iHc, 각형비가 거의 변하지 않고 양호하며, 최적 소결 온도 폭이 30 °C로 나타났다.

Zr 무함유품은 본 실시예와 같은 탄소 농도 0.141 내지 0.153 질량%에서는 iHc가 극단적으로 낮은 값으로 나타났다. 1.3 % Zr 첨가품은 1,050 내지 1,080 °C에서 Br, iHc, 각형비가 거의 변하지 않고 양호하며, 최적 소결 온도 폭이 30 °C이지만, 첨가량이 너무 많기 때문에 Br, iHc가 모두 낮은 값으로 나타났다.

표 5

실시예 5

Zr 량 (wt%)	최적 소결 온도(°C)	Br(kG)	iHc(kOe)	각형비
0	1,050	12.88	2.5	0.355
0.1	1,050~1,080	13.65~13.73	14.3~14.9	0.962~0.965
0.6	1,050~1,080	13.62~13.69	14.5~15.0	0.963~0.966
1.3	1,050~1,080	13.42~13.51	12.7~13.5	0.960~0.962

[실시예 6]

출발 원료로서, 탄소 농도가 높은 Nd, Dy, 전해철, Co, 페로보론, Al, Cu 및 페로지르코늄을 사용하고, Zr 첨가 유무의 비교로서, 질량비로 28.7Nd-2.5Dy-BAL.Fe-1.8Co-1.0B-0.8Al-0.2Cu-XZr(X=0.01, 0.07, 0.7, 1.4)의 조성으로 배합한 후, 고주파 용해시켜 수냉 구리 주형에 주조함으로써 각각의 조성의 주괴를 얻었다. 이들 주괴를 브라운 밀에서 조분쇄하고, 얻어진 조분말과 윤활제로서 0.07 질량%의 올핀(Olfine(상품명); Nisshin Chemical Co., Ltd.)을 V 믹서에서 혼합하며, 또한 질소 기류 중 젯 밀에서 처리하여 평균 입경 5 μm 정도의 미분을 얻었

다. 그 후, 이들 미분을 성형 장치의 금형에 충전하여 20 kOe의 자계 중에서 배향시키고, 자계에 수직 방향으로 $0.7 \text{ 톤}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형하여, 그 성형체를 1,000 내지 1,200 °C에서 2 시간 동안 Ar 분위기 중에서 소결하고, 또한 냉각시킨 후, 500 °C에서 1 시간 동안 Ar 분위기 중에서 열처리하여 각각의 조성의 영구 자석 재료를 얻었다. 또한, 이들 R-Fe-B계 영구 자석 재료에 있어서의 탄소(C), 산소(O), 질소(N) 함유량은 각각 C=0.141 내지 0.162 질량%, O=0.248 내지 0.271 질량%, N=0.003 내지 0.010 질량%였다.

- [0081] 얻어진 자기 특성의 결과를 표 6에 나타내었다. 0.07 % 및 0.7 % Zr 첨가품은 1,110 내지 1,140 °C에서 Br, iHc, 각형비가 거의 변하지 않고 양호하며, 최적 소결 온도 폭이 30 °C로 나타났다.
- [0082] 0.01 % Zr 첨가품은 본 실시예와 같이 탄소 농도가 높고 산소 농도가 낮은 경우에는 iHc가 극단적으로 낮은 값이 되는 것으로 나타났다. 1.4 % Zr 첨가품은 1,110 내지 1,140 °C에서 Br, iHc, 각형비가 거의 변하지 않고 양호하며, 최적 소결 온도 폭이 30 °C이지만, 첨가량이 너무 많기 때문에 Br, iHc가 모두 낮은 값으로 나타났다.

표 6

실시예 6

Zr 량 (wt%)	최적 소결 온도(°C)	Br(kG)	iHc(kOe)	각형비
0.01	1,110	12.88	2.5	0.012
0.07	1,110~1,140	13.33~13.45	16.5~17.0	0.963~0.967
0.7	1,110~1,140	13.29~13.40	16.3~16.8	0.961~0.966
1.4	1,110~1,140	13.00~13.09	14.0~14.5	0.960~0.962

- [0083]
- [0084] [실시예 7]
- [0085] 본 발명을 이합금법을 사용함으로써 한층 더 고특성화를 시도하였다. 출발 원료로서, 탄소 농도가 높은 Nd, Dy, 전해철, Co, 페로보론, Al, Cu 및 지르코늄을 사용하고, 모 합금을 질량비로 28.3Nd-BAL.Fe-0.9Co-1.2B-0.2Al-XZr(X=0, 0.07, 0.7, 1.4)의 조성으로, 조제 합금을 질량비로 34.0Nd-19.2Dy-BAL.Fe-24.3Co-0.2B-1.5Cu의 조성으로 하였다. 혼합 후의 조성은 28.9Nd-1.9Dy-BAL.Fe-3.3Co-1.1B-0.2Al-0.2Cu-XZr(X=0, 0.06, 0.6, 1.3)였다. 모 합금은 단 물 급냉법에 의해 제조하고, +0.5 내지 +2.0 kgf/cm²의 수소 분위기 중에서 수소화 처리를 행하고, 10⁻² Torr 이하의 진공 중에서 500 °C×3 시간의 반 탈수소 처리를 행하였다. 또한, 조제 합금은 고주파 용해시켜 수냉 구리 주형에 주조함으로써 주괴를 얻었다.

- [0086] 다음에, 모 합금 90 질량%와 조제 10 질량%를 칭량하고, 윤활제로서 스테아린산을 0.05 질량% 첨가하여 V 믹서에서 혼합하며, 또한 질소 기류 중 젯 밀에서 처리하여 평균 입경 4 μm 정도의 미분을 얻었다. 그 후, 이들 미분을 성형 장치의 금형에 충전하여 15 kOe의 자계 중에서 배향시키고, 자계에 수직 방향으로 $0.5 \text{ 톤}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형하여, 그 성형체를 1,000 °C부터 10 °C 마다 1,200 °C까지의 범위에서 2 시간 동안 10⁻⁴ Torr 이하의 진공 분위기 중에서 소결하고, 또한 냉각시킨 후, 500 °C에서 1 시간 동안 10⁻² Torr 이하의 Ar 가스 분위기 중에서 열처리하여 각각의 조성의 영구 자석 재료를 얻었다. 또한, 이들 R-Fe-B계 영구 자석 재료에 있어서의 탄소(C), 산소(O), 질소(N) 함유량은 각각 C=0.203 내지 0.217 질량%, O=0.125 내지 0.158 질량%, N=0.021 내지 0.038 질량%였다.

- [0087] 얻어진 자기 특성의 결과를 표 7에 나타내었다. 0.06 % 및 0.6 % Zr 첨가품은 1,060 내지 1,090 °C에서 Br, iHc, 각형비가 거의 변하지 않고 양호하며, 최적 소결 온도 폭이 30 °C로 나타났다.
- [0088] Zr 무함유품은 본 실시예와 같은 탄소 농도 0.203 내지 0.217 질량%에서는 iHc가 극단적으로 낮은 값으로 나타났다. 1.3 % Zr 첨가품은 1,060 내지 1,090 °C에서 Br, iHc, 각형비가 거의 변하지 않고 양호하며, 최적 소결 온도 폭이 30 °C이지만, 첨가량이 너무 많기 때문에 Br, iHc가 모두 0.06 % 및 0.6 % Zr 첨가품에 비해 낮은 값으로 나타났다.

표 7

실시예 7

혼합 후 Zr 량 (wt%)	최적 소결 온도(°C)	Br (kG)	iHc (kOe)	각형비
0	1,060	12.99	0.9	0.095
0.06	1,060~1,090	13.75~13.83	12.0~12.8	0.972~0.979
0.6	1,060~1,090	13.74~13.84	11.8~12.5	0.971~0.976
1.3	1,060~1,090	13.54~13.62	10.5~11.2	0.963~0.969

[실시예 8]

출발 원료로서, Nd, Dy, 전해철, Co, 페로보론, Al, Cu 및 지르코늄을 사용하고, 앞선 실시예와 동일하게 이합금법을 사용하였다. 모 합금을 질량비로 27.0Nd-1.3Dy-BAL.Fe-1.8Co-1.0B-0.2Al-0.1Cu의 조성으로, 조제 합금을 질량비로 25.1Nd-28.3Dy-BAL.Fe-23.9Co-XZr(X=0.1, 1.0, 5.0, 11.0)의 조성으로 하였다. 혼합 후의 조성은 26.8Nd-4.0Dy-BAL.Fe-4.0Co-0.9B-0.2Al-0.1Cu-XZr(X=0.01, 0.1, 0.5, 1.1)였다. 모 합금·조제 합금 모두 단 물 급냉법에 의해 제조하고, +0.5 내지 +1.0 kgf/cm²의 수소 분위기 중에서 수소화 처리를 행하며, 10⁻² Torr 이하의 진공 중에서 500 °C×4 시간의 반 탈수소 처리를 행하여 평균 입경이 수백 μm인 조분말을 얻었다.

다음에, 모 합금 90 질량%와 조제 10 질량%를 칭량하고, 윤활제로서 라우르산을 0.15 질량% 첨가하여 V 믹서에서 혼합하며, 또한 질소 기류 중 젯 밀에서 처리하여 평균 입경 5 μm 정도의 미분을 얻었다. 그 후, 이들 미분을 성형 장치의 금형에 충전하여 16 kOe의 자계 중에서 배향시키고, 자계에 수직 방향으로 0.6 톤/cm²의 압력으로 성형하여, 그 성형체를 1,000 °C부터 10 °C 마다 1,200 °C까지의 범위에서 2 시간 동안 10⁻⁴ Torr 이하의 진공 분위기 중에서 소결하고, 또한 냉각시킨 후, 500 °C에서 1 시간 동안 Ar 가스 분위기 중에서 열처리하여 각각의 조성의 영구 자석 재료를 얻었다. 또한, 이들 R-Fe-B계 영구 자석 재료에 있어서의 탄소(C), 산소(O), 질소(N) 함유량은 각각 C=0.101 내지 0.132 질량%, O=0.065 내지 0.110 질량%, N=0.015 내지 0.028 질량%였다.

얻어진 자기 특성의 결과를 표 8에 나타내었다. 0.1 % 및 0.5 % Zr 첨가품은 1,070 내지 1,100 °C에서 Br, iHc, 각형비가 거의 변하지 않고 양호하며, 최적 소결 온도 폭이 30 °C로 나타났다.

0.01 % Zr 첨가품은, 1,070 °C 소결에서는 Br, iHc, 각형비가 양호하지만, 0.1 및 0.5 % Zr 첨가품에 비해 최적 소결 온도 폭이 좁은 것으로 나타났다. 1.1 % Zr 첨가품은 1,070 내지 1,100 °C에서 Br, iHc, 각형비가 거의 변하지 않고 양호하며, 최적 소결 온도 폭이 30 °C이지만, 첨가량이 너무 많기 때문에 Br, iHc가 모두 0.1 % 및 0.5 % Zr 첨가품에 비해 낮은 값으로 나타났다.

표 8

실시예 8

혼합 후 Zr 량 (wt%)	최적 소결 온도(°C)	Br (kG)	iHc (kOe)	각형비
0.01	1,070	13.00	16.5	0.965
0.1	1,070~1,100	12.99~13.12	16.2~16.8	0.970~0.979
0.5	1,070~1,100	12.96~13.05	16.0~16.5	0.971~0.976
1.1	1,070~1,100	12.88~12.98	14.0~14.4	0.969~0.973

이들 실시예 5 내지 8의 각 시료에 대하여 EPMA에 의한 원소 분포상을 보면, Zr량이 본 발명의 적합 범위인 0.02 내지 1.0 질량%인 소결체 중에는, 직경이 5 μm 이하인 ZrB 화합물, ZrBCu 화합물 및 ZrC 화합물이 50 μm 이하의 간격으로 한결같이 미세하게 석출되었다.

이로부터, 적정량의 Zr을 첨가하고, 소결체 중에 ZrB 화합물, ZrBCu 화합물 및 ZrC 화합물을 한결같이 미세하게 석출시킴으로써, 이상 입자 성장이 억제되고, 최적 소결 온도 폭이 넓어지며, 이와 같은 고탄소·저산소 농도에 있어서도 양호한 자기 특성이 얻어진 것으로 나타났다.

[실시예 9]

출발 원료로서, Nd, Pr, Dy, 전해철, Co, 페로보론, Al, Cu 및 하프늄을 사용하고, 질량비로 26.7Nd-2.2Pr-2.5Dy-BAL.Fe-2.7Co-1.2B-0.4Al-0.3Cu-XHf(X=0, 0.2, 0.5, 1.4)의 조성으로 배합한 후, 단 물 급냉법에 의해

합금을 얻었다. 얻어진 합금을 $+1.0 \pm 0.3 \text{ kgf/cm}^2$ 의 수소 분위기 중에서 수소화 처리를 행하고, 10^{-2} Torr 이하의 진공 중에서 $400^\circ\text{C} \times 5$ 시간의 탈수소 처리를 행하였다. 이 때 얻어진 합금은 수소화·탈수소 처리에 의해서 수백 μm 의 조분말로 되어 있었다. 얻어진 조분말과 윤활제로서 0.1 질량%의 카프로산을 V 믹서에서 혼합하고, 또한 질소 기류 중 젯 밑에서 평균 입경 6 μm 정도로 미분쇄하였다. 그 후, 이들 미분을 성형 장치의 금형에 충전하여 20 kOe의 자계 중에서 배향시키고, 자계에 수직 방향으로 1.5 톤/cm^2 의 압력으로 성형하여, 이들의 성형체를 1,000 내지 1,200 $^\circ\text{C}$ 에서 2 시간 동안 Ar 분위기 중에서 소결하고, 또한 냉각시킨 후, 500 $^\circ\text{C}$ 에서 1 시간 동안 Ar 분위기 중에서 열처리하여 각각의 조성의 영구 자석 재료를 얻었다. 또한, 이들 R-Fe-B계 영구 자석 재료에 있어서의 탄소(C), 산소(O), 질소(N) 함유량은 각각 C=0.111 내지 0.123 질량%, O=0.195 내지 0.251 질량%, N=0.009 내지 0.017 질량%였다.

[0100] 얻어진 자기 특성의 결과를 표 9에 나타내었다. 0.2 % 및 0.5 % Hf 첨가품은 1,020 내지 1,050 $^\circ\text{C}$ 에서 Br, iHc, 각형비가 거의 변하지 않고 양호하며, 최적 소결 온도 폭이 30 $^\circ\text{C}$ 로 나타났다.

[0101] 0 % Hf 첨가품은 본 실시예와 같은 탄소 농도 0.111 내지 0.123 질량%에서는 iHc가 낮고, 각형성도 나쁜 것으로 나타났다. 1.4 % Hf 첨가품은 1,020 내지 1,050 $^\circ\text{C}$ 에서 Br, iHc, 각형비가 거의 변하지 않고 양호하며, 최적 소결 온도 폭이 30 $^\circ\text{C}$ 이지만, 첨가량이 너무 많기 때문에 Br, iHc가 모두 0.2 % 및 0.5 % Hf 첨가품에 비해 낮은 값으로 나타났다.

표 9

실시예 9

Hf 량 (wt%)	최적 소결 온도($^\circ\text{C}$)	Br(kG)	iHc(kOe)	각형비
0	1,020	12.56	0.8	0.023
0.2	1,020~1,050	13.42~13.56	12.9~13.6	0.965~0.970
0.5	1,020~1,050	13.40~13.52	12.6~13.3	0.966~0.972
1.4	1,020~1,050	13.36~13.49	11.3~11.6	0.966~0.969

[0102]

[0103] [실시예 10]

[0104] 출발 원료로서, 탄소 농도가 높은 Nd, 전해철, Co, 페로보론, Al, Cu 및 하프늄을 사용하고, Hf 첨가량을 검토하여 질량비로 31.1Nd-BAL.Fe-3.6Co-1.1B-0.6Al-0.3Cu-XHf(X=0.01, 0.4, 0.8, 1.5)의 조성으로 배합한 후, 고주파 용해시켜 수냉 구리 주형에 주조함으로써 각각의 조성의 주괴를 얻었다. 이들 주괴를 브라운 밀로 조분쇄하고, 얻어진 조분말과 윤활제로서 0.05 질량%의 올레산을 V 믹서에서 혼합하며, 또한 질소 기류 중 젯 밑에서 처리하여 평균 입경 5 μm 정도의 미분을 얻었다. 그 후, 이들 미분을 성형 장치의 금형에 충전하여 12 kOe의 자계 중에서 배향시키고, 자계에 수직 방향으로 0.3 톤/cm^2 의 압력으로 성형하여, 그 성형체를 1,000 내지 1,200 $^\circ\text{C}$ 에서 2 시간 동안 10^{-4} Torr 이하의 진공 분위기 중에서 소결하고, 또한 냉각시킨 후, 500 $^\circ\text{C}$ 에서 1 시간 동안 10^{-2} Torr 이하의 진공 분위기 중에서 열처리하여 각각의 조성의 영구 자석 재료를 얻었다. 또한, 이들 R-Fe-B계 영구 자석 재료에 있어서의 탄소(C), 산소(O), 질소(N) 함유량은 각각 C=0.180 내지 0.188 질량%, O=0.068 내지 0.088 질량%, N=0.062 내지 0.076 질량%였다.

[0105] 얻어진 자기 특성의 결과를 표 10에 나타내었다. 0.4 % 및 0.8 % Hf 첨가품은 1,050 내지 1,080 $^\circ\text{C}$ 에서 Br, iHc, 각형비가 거의 변하지 않고 양호하며, 최적 소결 온도 폭이 30 $^\circ\text{C}$ 로 나타났다.

[0106] 0.01 % Hf 첨가품은, 1,050 $^\circ\text{C}$ 소결에서는 Br, iHc, 각형비가 양호하지만, 0.4 % 및 0.8 % Hf 첨가품에 비해 최적 소결 온도 폭이 좁은 것으로 나타났다. 1.5 % Hf 첨가품은 1,050 내지 1,080 $^\circ\text{C}$ 에서 Br, iHc, 각형비가 거의 변하지 않고 양호하며, 최적 소결 온도 폭이 30 $^\circ\text{C}$ 이지만, 첨가량이 너무 많기 때문에 Br, iHc가 모두 0.4 및 0.8 % Hf 첨가품에 비해 낮은 값으로 나타났다.

표 10

실시예 10

Hf 량 (wt%)	최적 소결 온도(°C)	Br(kG)	iHc(kOe)	각형비
0.01	1,050	14.33	11.5	0.967
0.4	1,050~1,080	14.35~14.46	11.2~11.8	0.965~0.969
0.8	1,050~1,080	14.29~14.39	11.0~11.6	0.964~0.968
1.5	1,050~1,080	14.10~14.19	10.0~10.8	0.960~0.966

[실시예 11]

본 발명을 이합금법을 사용함으로써 한층 더 고특성화를 시도하였다. 출발 원료로서, 탄소 농도가 높은 Nd, Dy, 전해철, Co, 페로보론, Al, Cu 및 하프늄을 사용하고, 모 합금을 질량비로 27.4Nd-BAL.Fe-0.3Co-1.1B-0.4Al-0.2Cu의 조성으로, 조제 합금을 질량비로 33.8Nd-19.0Dy-BAL.Fe-24.1Co-XHf(X=0.1, 2.1, 7.9, 15)의 조성으로 하였다. 혼합 후의 조성은 28.0Nd-1.9Dy-BAL.Fe-2.7Co-1.0B-0.4Al-0.2 Cu-XHf(X=0.01, 0.2, 0.8, 1.5)였다. 모 합금은 단 롤 급냉법에 의해 제조하고, +0.5 내지 +2.0 kgf/cm²의 수소 분위기 중에서 수소화 처리를 행하며, 10⁻² Torr 이하의 진공 중에서 600 °C×3 시간의 반 탈수소 처리를 행하였다. 또한, 조제 합금을 고 주파 용해시켜 수냉 구리 주형에 주조함으로써 주괴를 얻었다.

다음에, 모 합금 90 질량%와 조제 10 질량%를 칭량하고, 윤활제로서 부틸라우레이트를 0.05 질량% 첨가하여 V 믹서에서 혼합하며, 또한 질소 기류 중 젯 밀에서 처리하여 평균 입경 5 μm 정도의 미분을 얻었다. 그 후, 이들 미분을 성형 장치의 금형에 충전하여 15 kOe의 자계 중에서 배향시키고, 자계에 수직 방향으로 0.3 톤/cm²의 압력으로 성형하여, 그 성형체를 1,000 °C부터 10 °C 마다 1,200 °C까지의 범위에서 2 시간 동안 10⁻⁴ Torr 이하의 진공 분위기 중에서 소결하고, 또한 냉각시킨 후, 500 °C에서 1 시간 동안 10⁻² Torr 이하의 Ar 가스 분위기 중에서 열처리하여 각각의 조성의 영구 자석 재료를 얻었다. 또한, 이들 R-Fe-B계 영구 자석 재료에 있어서의 탄소(C), 산소(O), 질소(N) 함유량은 각각 C=0.283 내지 0.297 질량%, O=0.095 내지 0.108 질량%, N=0.025 내지 0.044 질량%였다.

얻어진 자기 특성의 결과를 표 11에 나타내었다. 0.2 % 및 0.8 % Hf 첨가품은 1,120 내지 1,150 °C에서 Br, iHc, 각형비가 거의 변하지 않고 양호하며, 최적 소결 온도 폭이 30 °C로 나타났다.

0.01 % Hf 첨가품은, 1,120 °C 소결에서는 Br, iHc, 각형비가 양호하지만, 0.2 % 및 0.8 % Hf 첨가품에 비해 최적 소결 온도 폭이 좁은 것으로 나타났다. 1.5 % Hf 첨가품은 1,120 내지 1,150 °C에서 Br, iHc, 각형비가 거의 변하지 않고 양호하며, 최적 소결 온도 폭이 30 °C이지만, 첨가량이 너무 많기 때문에 Br, iHc가 모두 0.2 % 및 0.8 % Hf 첨가품에 비해 낮은 값으로 나타났다.

표 11

실시예 11

혼합 후 Hf 량 (wt%)	최적 소결 온도(°C)	Br(kG)	iHc(kOe)	각형비
0.01	1,120	13.91	12.1	0.962
0.2	1,120~1,150	13.90~14.03	12.0~12.7	0.973~0.979
0.8	1,120~1,150	13.89~14.01	11.9~12.5	0.971~0.977
1.5	1,120~1,150	13.78~12.85	10.6~11.2	0.963~0.970

[실시예 12]

출발 원료로서, Nd, Dy, Tb, 전해철, Co, 페로보론, Al, Cu 및 하프늄을 사용하고, 앞선 실시예와 동일하게 이합금법을 사용하였다. 모 합금을 질량비로 26.0Nd-2.5Dy-BAL.Fe-1.4Co-1.0B-0.8Al-0.2Cu-XHf(X=0, 0.06, 0.6, 1.7)의 조성으로, 조제 합금을 질량비로 40.8Nd-18.0Tb-BAL.Fe-20.0Co-0.1B-0.3Al의 조성으로 하였다. 혼합 후의 조성은 27.5Nd-2.3Dy-1.8Tb-BAL.Fe-3.2Co-0.9B-0.8Al-0.2Cu-XHf(X=0, 0.05, 0.5, 1.5)였다. 모 합금·조제 합금 모두 단 롤 급냉법에 의해 제조하고, +0.5 내지 +1.0 kgf/cm²의 수소 분위기 중에서 수소화 처리를 행하며, 10⁻² Torr 이하의 진공 중에서 500 °C×2 시간의 반 탈수소 처리를 행하여, 평균 입경이 수백 μm인 조분말

을 얻었다.

[0116] 다음에, 모 합금 90 질량%와 조재 10 질량%를 칭량하고, 윤활제로서 카프릴산을 0.1 질량% 첨가하여 V 믹서에서 혼합하며, 또한 질소 기류 중 젯 밑에서 처리하여 평균 입경 $5\ \mu\text{m}$ 정도의 미분을 얻었다. 그 후, 이들 미분을 성형 장치의 금형에 충전하여 25 kOe의 자계 중에서 배향시키고, 자계에 수직 방향으로 $0.5\ \text{톤}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형하여, 그 성형체를 $1,000\ ^\circ\text{C}$ 부터 $10\ ^\circ\text{C}$ 마다 $1,200\ ^\circ\text{C}$ 까지 2 시간 동안 10^{-4} Torr 이하의 진공 분위기 중에서 소결하고, 또한 냉각시킨 후, $500\ ^\circ\text{C}$ 에서 1 시간 동안 Ar 가스 분위기 중에서 열처리하여 각각의 조성의 영구 자석 재료를 얻었다. 또한, 이들 R-Fe-B계 영구 자석 재료에 있어서의 탄소(C), 산소(O), 질소(N) 함유량은 각각 C=0.102 내지 0.128 질량%, O=0.105 내지 0.148 질량%, N=0.025 내지 0.032 질량%였다.

[0117] 얻어진 자기 특성의 결과를 표 12에 나타내었다. 0.05 % 및 0.5 % Hf 첨가품은 1,160 내지 1,190 $^\circ\text{C}$ 에서 Br, iHc, 각형비가 거의 변하지 않고 양호하며, 최적 소결 온도 폭이 $30\ ^\circ\text{C}$ 로 나타났다.

[0118] 0 % Hf 첨가품은, $1,160\ ^\circ\text{C}$ 소결에서는 Br, iHc, 각형비가 양호하지만, 0.05 % 및 0.5 % Hf 첨가품에 비해 최적 소결 온도 폭이 좁은 것으로 나타났다. 1.5 % Hf 첨가품은 1,160 내지 1,190 $^\circ\text{C}$ 에서 Br, iHc, 각형비가 거의 변하지 않고 양호하고, 최적 소결 온도 폭이 $30\ ^\circ\text{C}$ 이지만, 첨가량이 너무 많기 때문에 Br, iHc가 모두 0.05 % 및 0.5 % Hf 첨가품에 비해 낮은 값으로 나타났다.

표 12

실시예 12

혼합 후 Hf 량 (wt%)	최적 소결 온도($^\circ\text{C}$)	Br(kG)	iHc(kOe)	각형비
0	1,160	12.52	0.3	0.045
0.05	1,160~1,190	12.88~12.98	20.1~21.0	0.970~0.976
0.5	1,160~1,190	12.82~12.90	19.9~20.8	0.971~0.977
1.5	1,160~1,190	12.71~12.79	18.5~19.1	0.966~0.973

[0119]

[0120] 이들 실시예 9 내지 12의 각 시료에 대하여 EPMA에 의한 원소 분포상을 보면, Hf량이 본 발명의 적합 범위인 0.02 내지 1.0 질량%인 소결체 중에는, 직경이 $5\ \mu\text{m}$ 이하인 HfB 화합물, HfBCu 화합물 및 HfC 화합물이 $50\ \mu\text{m}$ 이하의 간격으로 한결같이 미세하게 석출되었다.

[0121] 이로부터, 적정량의 Hf를 첨가하여, 소결체 중에 HfB 화합물, HfBCu 화합물 및 HfC 화합물을 한결같이 미세하게 석출시킴으로써, 이상 입자 성장이 억제되고, 최적 소결 온도 폭이 넓어지며, 이러한 고탄소·저산소 농도에서도 양호한 자기 특성이 얻어지는 것으로 나타났다.

표 13

	Ti 또는 Zr 또는 Hf (%)	$R_2Fe_{14}B_1$ (%)	붕소화물+탄화물+산화물 (%)	이상 입자 (%)
실시예 1 (Ti)	0	88.8	4.1	4.5
	0.04	90.1	2.2	1.5
	0.4	90.2	2.3	1.3
	1.4	90.0	2.1	1.4
실시예 2 (Ti)	0.01	90.9	3.9	4.8
	0.2	93.1	2.6	0.7
	0.6	93.0	2.7	0.9
	1.5	93.2	2.5	0.8
실시예 3 (Ti)	0.01	89.9	4.5	5.1
	0.2	94.3	2.2	0.5
	0.5	94.2	2.3	0.4
	1.3	94.0	2.1	0.3
실시예 4 (Ti)	0	89.2	3.2	6.8
	0.1	92.5	0.5	0.6
	0.7	92.4	0.4	0.5
	1.7	92.3	0.3	0.4
실시예 5 (Zr)	0	92.0	3.5	4.2
	0.1	96.2	2.0	1.2
	0.6	96.0	1.8	1.1
	1.3	95.8	1.7	1.0
실시예 6 (Zr)	0.01	88.9	3.8	4.5
	0.07	94.0	1.2	0.9
	0.7	93.8	1.3	1.0
	1.4	93.7	1.4	0.8
실시예 7 (Zr)	0	92.9	2.9	2.9
	0.06	95.0	1.0	0.9
	0.6	95.0	1.1	0.8
	1.3	94.6	1.2	0.7
실시예 8 (Zr)	0.01	94.1	2.8	2.8
	0.1	94.7	0.7	0.9
	0.5	94.6	0.8	1.0
	1.1	94.0	0.7	0.8
실시예 9 (Hf)	0	84.0	6.2	7.8
	0.2	93.6	2.2	1.8
	0.5	93.4	2.1	1.7
	1.4	93.5	2.0	1.9
실시예 10 (Hf)	0.01	94.8	2.5	1.9
	0.4	95.3	1.6	0.5
	0.8	95.0	1.5	0.4
	1.5	94.6	1.4	0.3
실시예 11 (Hf)	0.01	95.5	2.8	1.3
	0.2	98.4	2.4	0.8
	0.8	98.4	2.5	0.7
	1.5	98.1	2.3	0.9
실시예 12 (Hf)	0	88.2	3.5	6.8
	0.05	95.3	2.4	0.2
	0.5	95.2	2.3	0
	1.5	95.1	2.2	0.1

[0122]

발명의 효과

[0123]

본 발명의 Nd-Fe-B계 희토류 영구 자석 재료에 따르면, 상기 M-B계 화합물, M-B-Cu계 화합물, M-C계 화합물의 2종 이상과 R 산화물을 미세하게 석출시킴으로써, 이상 입자 성장이 억제되고, 최적 소결 온도 폭도 넓어지며, 고탄소, 저산소 농도에서도 양호한 자기 특성을 갖는다.