(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0065958
(43) 공개일자 2020년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01F 1/059* (2006.01) *C22C 1/02* (2006.01)
*H01F 41/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*H01F 1/0593* (2013.01)
*C22C 1/02* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0152933
(22) 출원일자 2018년11월30일
심사청구일자 2019년11월22일

(71) 출원인
**한국기계연구원**
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
**최철진**
경상남도 창원시 의창구 창원천로94번길 19, 103동 1402호
**박지훈**
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9, 105동 2804호
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**특허법인 피씨알**

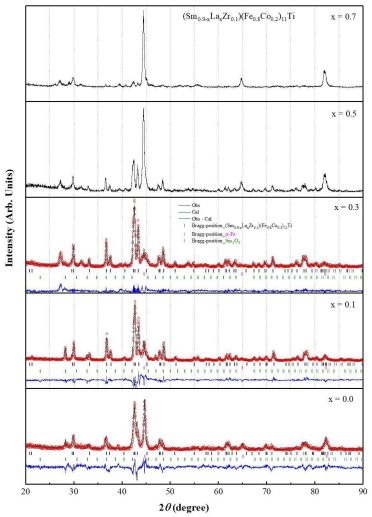
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **ThMn12형 자성체 및 그 제조방법**

## (57) 요 약

본 발명은 $ThMn_{12}$형 자성체 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 구현예에 따른 자성체는 보자력이 우수하고 잔류 자화도가 높은 자기적 특성이 개선된 자성체를 얻을 수 있다.

*대 표 도* - 도1



(52) CPC특허분류
*H01F 41/0213* (2013.01)
*C22C 2202/02* (2013.01)
(72) 발명자
**임정태**
서울특별시 중랑구 동일로163길 66, 303호

**정국채**
경상남도 창원시 진해구 조천로 30, 105동 1004호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2016M3D1A1027835
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 미래소재디스커버리지원
연구과제명 0-D 메조스케일 자성입자 제조 신공정 및 벌크화 기술개발
기 여 율 1/1
주관기관 한국기계연구원부설 재료연구소
연구기간 2018.02.01 ~ 2019.01.31

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

하기 식 1의 조성을 갖는 $ThMn_{12}$형 자성체:

[식 1]

$(Sm_{1-x}La_xZr_{0.1})_a(Fe_{(1-y)}Co_y)_bTi_c$

식 중

$0.1 \leq x \leq 0.4$, $y = 0.2$, $0.5 \leq a \leq 1.5$, $5.0 \leq b \leq 18$, $0.5 \leq c \leq 1.5$이다.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

x가 0.3인 $ThMn_{12}$형 자성체.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

식 $(Sm_{0.6}La_{0.3}Zr_{0.1})(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{11}Ti$인 $ThMn_{12}$형 자성체.

### 청구항 4

원료 분말을 혼합한 다음 용융하는 단계;

상기 용융물을 용융 스피닝하여 합금 리본을 얻는 단계;

상기 합금 리본을 냉간 압연한 다음 열처리하는 단계; 및

상기 열처리된 결과물을 수냉하는 단계를 포함하는 제1항 내지 제3항중 어느 한 항에 따른 $ThMn_{12}$형 자성체의 제조방법.

### 청구항 5

제4항에 있어서,

상기 용융하는 단계는 플라즈마 아크 용융법으로 수행되는 $ThMn_{12}$형 자성체의 제조방법.

### 청구항 6

제4항에 있어서,

상기 용융하는 단계는 2200K 내지 2300K의 온도에서 불활성 분위기 수행되는 $ThMn_{12}$형 자성체의 제조방법.

**청구항 7**

제4항에 있어서,

상기 냉간 압연하는 단계는 720MPa 내지 760MPa의 하중에서 진행하는 $ThMn_{12}$형 자성체의 제조방법.

**청구항 8**

제4항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는 1000K 내지 1200K의 온도에서 수행되는 $ThMn_{12}$형 자성체의 제조방법.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 보자력 및 잔류자화도가 뛰어난 $ThMn_{12}$형 자성체 및 그 제조방법 에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 영구자석은 전자장치, 정보 통신, 의료, 공작 기계 분야, 산업용 자동차용 모터 등 광범위한 분야에 응용되고 있다. 특히, 하이브리드 자동차의 보급 증가, 산업분야에서의 에너지 절약 및 발전 효율 향상에 대한 요구로 인하여 특성이 뛰어난 영구자석 개발에 대한 기대가 높아지고 있다.

[0003] 현재, 고성능 자석으로서 시장을 석권하고 있는 Nd-Fe-B계 자석은 하이브리드 자동차 또는 전기자동차에 사용되는 구동 모터용 자석에 사용되고 있다.

[0004] 구동 모터의 경우, 모터의 소형화, 및 고출력화에 대응하여 새로운 영구자석 재료의 개발이 진행되고 있다.

[0005] Nd-Fe-B계 자석을 초과하는 성능을 가지는 재료 중 하나로 $ThMn_{12}$형 결정 구조를 가지는 희토류-철계 자성체에 대한 연구가 진행되고 있다. 예를 들면, 희토류 원소로서 Nd를 포함한 $ThMn_{12}$형 결정 구조를 가지는 질화 자성체가 제안되어 있다. 또한, 희토류 원소로서 Sm을 포함한 $ThMn_{12}$형 결정 구조를 가지는 자성체가 제안되어 있다.

[0006] 그러나, 여전히 보자력 및 잔류 자화도와 같은 자기적 특성이 우수한 희토류자석에 대한 요구가 계속되고 있는 실정이다.

## *발명의 내용*

### *해결하려는 과제*

[0007] 본 발명의 목적은 보자력 및 잔류 자화도와 같은 자기적 특성이 우수한 $ThMn_{12}$형 자성체 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

### *과제의 해결 수단*

[0008] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 식1의 조성을 갖는 $ThMn_{12}$형 자성체가 제공된다:

[0009] [식 1]

[0010] $(Sm_{1-x}La_xZr_{0.1})_a(Fe_{(1-y)}Co_y)_bTi_c$

[0011] 식 중

[0012] $0.1 \leq x \leq 0.4$, $y = 0.2$, $0.5 \leq a \leq 1.5$, $5.0 \leq b \leq 18$, $0.5 \leq c \leq 1.5$이다.

[0013] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 원료 분말을 혼합한 다음 용융하는 단계;

[0014] 상기 용융물을 용융 스피닝하여 합금 리본을 얻는 단계;

[0015] 상기 합금 리본을 냉간 압연한 다음 열처리하는 단계; 및

[0016] 상기 열처리된 결과물을 수냉하는 단계를 포함하는 상기 $ThMn_{12}$형 자성체의 제조방법이 제공된다.

## 발명의 효과

[0017] 본 발명의 일 구현예에 따른 $ThMn_{12}$형 자성체는 우수한 보자력 및 잔류 자화도를 나타낸다.

## 도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 실시예 1, 실시예 2 및 비교예에 따른 $ThMn_{12}$형 자성체의 XRD 패턴이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1, 실시예 2 및 비교예에 따른 자성체의 295K에서의 자기 이력 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1, 실시예 2 및 비교예에 따른 자성체의 포화자화도 및 잔류자화도를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1, 실시예 2 및 비교예에 따른 자성체의 보자력을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1, 실시예 2 및 비교예에 따른 자성체의 최대 에너지적을 나타낸 그래프이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명에 따른 $ThMn_{12}$형 자성체와, 그 제조방법을 설명하기로 한다.

[0020] 본 발명의 $ThMn_{12}$형 자성체는 하기 식 1의 조성을 갖는다:

[0021] [식 1]

[0022] $(Sm_{1-x}La_xZr_{0.1})_a(Fe_{(1-y)}Co_y)_bTi_c$

[0023] 식 중

[0024] $0.1 \leq x \leq 0.4$, $y = 0.2$, $0.5 \leq a \leq 1.5$, $5.0 \leq b \leq 18$, $0.5 \leq c \leq 1.5$이다.

[0025] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, x가 0.1 내지 0.4이고, 구체적으로 0.3일 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 일 실시상태에 따른 $ThMn_{12}$형 자성체는 식 $(Sm_{0.6}La_{0.3}Zr_{0.1})(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{11}Ti$인 $ThMn_{12}$형 자성체일 수 있다.

[0026] 본 발명의 자성 화합물은 상기 식 1에 의해 표시되고 $ThMn_{12}$형 결정 구조를 가지는 것을 특징으로 한다. 이 $ThMn_{12}$형 결정 구조는 정방정이며, XRD 측정 결과에 있어서 2Θ의 값은 각각, 29.801, 36.554, 42.082, 42.368, 43.219° (±0.5° )인 피크를 나타내는 것이다.

[0027] 본 발명의 일 실시상태에 따른 $ThMn_{12}$형 자성체는 식에는 표시되지 않았지만 미량의 불순물 원소를 포함할 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시상태에 따른 $ThMn_{12}$형 자성체는 상기 식 1의 조성을 가짐으로써 다른 조성의 $ThMn_{12}$형 자성체에 비하여 우수한 보자력 및 잔류 자화도를 갖는다. 예를 들어 3500 0e 내지 3600 0e, 예를 들어 3539 0e의 보자력, 95emu/g 내지 100emu/g, 예를 들어 99.2emu/g의 잔류 자화도를 가질 수 있다.

[0029] 본 발명의 다른 측면에 따른 $ThMn_{12}$형 자성체의 제조방법은 원료 분말을 혼합한 다음 용융하는 단계; 상기 용융물을 용융 스피닝하여 합금 리본을 얻는 단계; 상기 합금 리본을 냉간 압연한 다음 열처리하는 단계; 및 상기 열처리된 결과물을 수냉하는 단계를 포함한다.

[0030] 먼저 원료 분말을 혼합하는 경우 가능한 한 고순도의 원료 분말을 사용하는것이 원하는 자기적 성질을 갖는 자성체를 얻는데 유리할 수 있다.

[0031] 원료 분말의 사용량은 상기 식 1의 조성을 갖기 위한 화학양론적 비율로 사용할 수 있으나, Sm의 경우 다른 원소들에 비해 끓는 점이 낮으므로, 원래의 화학량론적 비율에 따른 양보다 170% 이상의 양으로 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0032] 혼합된 원료 분말을 용융하는 단계에서 용융 방법은 특별히 제한되지는 않으며, 자성체 제조 분야에서 일반적으로 사용되는 방법이면 사용 가능하다. 예를 들어, 플라즈마 아크 용융법으로 수행할 수 있다.

[0033] 용융하는 단계는 2200K 내지 2300K, 예를 들어 2273K의 온도에서 불활성 분위기에서 수행될 수 있다. 상기 용융하는 단계는 30분 내지 1시간 동안, 예를 들어 30분동안 수행할 수 있다.

[0034] 상기 용융물을 용융 스피닝하여 합금 리본을 얻는 단계는 1800K 내지 1900K, 예를 들어 1873K의 온도에서 2500rpm 내지 3500rpm의 속도, 예를 들어 3000rpm의 속도로 용융 스피닝하여 길이가 약 1 ㎛ 인 합금 리본을 얻을 수 있다.

[0035] 상기 합금 리본을 냉간 압연하는 단계는 합금 리본을 분말 상태로 분쇄한 다음 720MPa 내지 760MPa, 예를 들어 749MPa의 하중 하에서 280K 내지 300K의 온도, 예를 들어 295K의 온도에서 냉간 압연할 수 있다.

[0036] 냉간 압연 후 진공하에 있는 석영관에 넣어 밀봉한 다음 열처리, 예를 들어 1000K 내지 1200K의 온도에서 30분 내지 2시간 동안, 구체적으로 1123K에서 1시간 동안 열처리할 수 있다. 열처리 한 후에 결과물을 수냉하여 $ThMn_{12}$형 자성체를 얻을 수 있다.

[0037] 상기 냉간 압연을 통하여 두께가 1mm 내지 5mm, 예를 들어 3mm 인 합금 기판을 얻는다.

[0039] 본 발명의 일 실시상태에 따른 방법으로 제조된 $ThMn_{12}$형 자성체는 자기적 특성이 우수하여 전기자동차용 모터 등 다양한 분야에 유용하게 사용할 수 있다.

[0041] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0043] 하기 표 1의 순도 및 입경의 금속 재료들을 원료로 사용하였으며, 구입처는 태원과학이었다.

*표 1*

[0044]

| 원소명 | 순도(%) | 입자 크기(mm) |
|---|---|---|
| Sm | 99.9 | 1~6 |
| La | 99.9 | 1~3 |
| Zr | 99.5 | 1~4 |
| Fe | 99.99 | 5~15 |
| Co | 99.95 | 3 |
| Ti | 99.9 | 10 |

[0045] **실시예 1**(식 1에서 x가 0.1인 경우)

[0046] 상기 표 1의 금속 재료들을 하기 표 2에 나타낸 함량으로 혼합하였다.

[0047] 금속 원료 혼합물을 아르곤 플라즈마 아크 용융 장치(제조사명:LEYBOLD, 모델명:LK6/45)의 수냉 구리 도가니에 넣고, 아르곤 분위기하에서 2273K에서 30분 동안 용융하였다. 그런 다음 용융 스피닝 장치(제조사명:와이엔아이테크) 를 사용하여 1873K의 온도에서 3000rpm(39.27m/s)의 회전속도로 용융 스피닝하여 길이가 1 ㎛인 합금 리본을 얻었다.

[0048] 상기 얻은 합금 리본을 마노 유발을 사용하여 분쇄하여 평균 입경이 75㎛인 합금 분말을 얻었다. 상기 합금 분말을 유압프레스 (제조사명:CARVER, 모델명:#3925)를 사용하여 6톤(749MPa)의 하중으로 295K에서 냉간 압연하여

3㎜ 두께의 합금 기판을 얻었다. 그런 다음 얻은 합금 기판을 진공 하($10^{-2}$ torr)에서 석영 튜브에 넣고 밀봉하였다. 1123K에서 1시간 동안 열처리 한 다음 물로 퀜칭하여 자성체를 얻었다.

[0050] **실시예 2 (x가 0.3인 경우), 실시예 3(x가 0.4인 경우) 및 비교예 1(x가 0인경우), 비교예 2(x가 0.5인 경우), 및 비교예 3(x가 0.7인 경우)**

[0052] 상기 표 1의 금속 재료들을 하기 표 2에 나타낸 함량으로 혼합하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 자성체를 얻었다.

표 2

[0053]

| | Sm(g) | La(g) | Zr(g) | Fe(g) | Co(g) | Ti(g) | Total(g) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 실시예 1 | 2.4375 | 0.1656 | 0.1087 | 5.8579 | 1.5455 | 0.5706 | 10.6858 |
| 실시예 2 | 1.8281 | 0.4967 | 0.1087 | 5.8579 | 1.5455 | 0.5706 | 10.4076 |
| 실시예 3 | 1.5234 | 0.6623 | 0.1087 | 5.8579 | 1.5455 | 0.5706 | 10.2685 |
| 비교예 1 | 3.0469 | - | - | 5.8579 | 1.5455 | 0.5706 | 11.0209 |
| 비교예 2 | 1.2188 | 0.8279 | 0.1087 | 5.8579 | 1.5455 | 0.5706 | 10.1294 |
| 비교예 3 | 0.6094 | 1.1591 | 0.1087 | 5.8579 | 1.5455 | 0.5706 | 9.8511 |

[0054] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 자성체의 X선 회절 분석 XRD 분석(측정 장비: D/MAX-2500V/PO, Rigaku; 측정 조건: Cu-$K_{\alpha}$ ray) 을 수행하였다.

[0055] 도 1은 본 발명의 실시예 1, 실시예 2 및 비교예에 따른 $ThMn_{12}$형 자성체의 XRD 패턴이다.

[0056] 도 1에서 볼 수 있듯이, XRD 분석 결과, 각각 29.9° , 33.1° , 36.7° , 37.5° , 42.2° , 42.5° , 43.3° , 44.9° , 47.5° 및 48.4° 의 2Θ 값에서, 각각 (211), (311), (301), (002), (400), (321), (202), (330), (411), 및 (222) 결정 면의 회절 피크를 나타내는 것을 볼 수 있다. 이는 실시예 및 비교예의 자성체가 모두 정방정 ThMn12 형 자성체임을 알 수 있다.

[0058] 상기 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1 내지 비교예 3에 따라 얻은 자성체의 자기적 특성을 조사하였다.

[0059] 상기 자기적 특성은 보자력, 잔류자화도, 포화자화도 및 최대 에너지적 특성을 분석하였고, 그 결과는 하기 표 3과 같다.

[0060] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 자성체의 자기이력곡선은 2T의 자기장하에서 300K의 온도에서 Lakeshore사의 VSM 장비로 측정하였다.

표 3

[0061]

| | 포화자화도 Ms(emu/g) | 잔류자화도 Mr(emu/g) | 보자력 Hci(Oe) | 최대 에너지적 (BH)max(MGOe) |
|---|---|---|---|---|
| 실시예 1 | 106.01 | 48.39 | 1944 | 1.77 |
| 실시예 2 | 99.21 | 62.2 | 3538.7 | 4.65 |
| 실시예 3 | 114.25 | 36.66 | 1932.4 | 1.00 |
| 비교예 1 | 115.73 | 22.5 | 803.73 | 0.33 |
| 비교예 2 | 116.15 | 24.4 | 1051.5 | 0.40 |
| 비교예 3 | 143.81 | 8.46 | 162.6 | 0.03 |

[0062] 도 2는 본 발명의 실시예 1, 실시예 2 및 비교예에 따라 제조된 자성체의 295 K 에서의 자기 이력곡선을 나타낸 그래프이다.

[0063] 도 2에서와 같이, 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2의 자성체는 비교예 1 내지 비교예 3의 자성체보다 보자력이

높고 최대 에너지적의 크기가 큼을 알 수 있다.

[0064] 도 3(a)는 본 발명의 실시예 1, 실시예 2 및 비교예에 따른 자성체의 포화자화도를 나타낸 그래프이고 도 3(b)는 본 발명의 실시예 1, 실시예 2 및 비교예에 따른 자성체의 잔류자화도를 나타낸 그래프이다.

[0065] 도 4는 본 발명의 실시예 1, 실시예 2 및 비교예에 따른 자성체의 보자력을 나타낸 그래프이다.

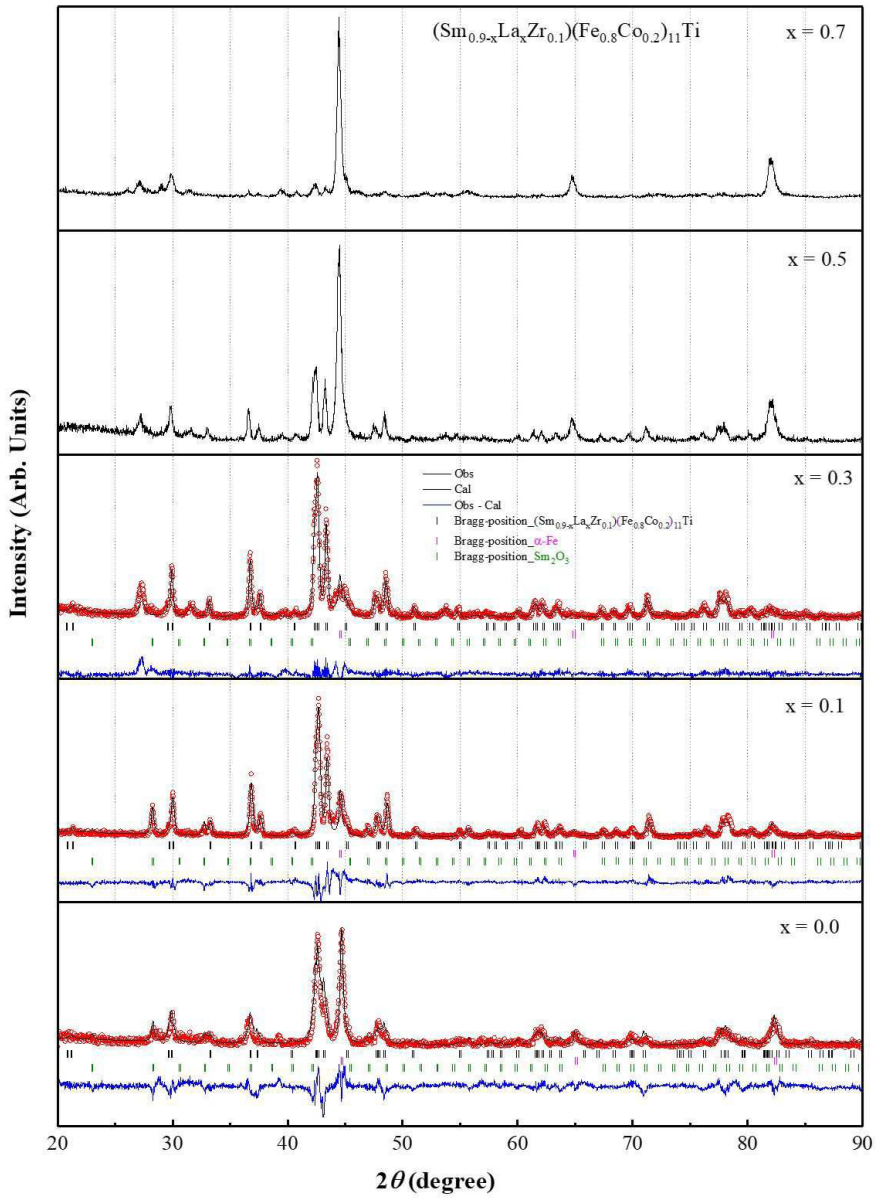
[0066] 도 5는 본 발명의 실시예 1, 실시예 2 및 비교예에 따른 자성체의 최대 에너지적을 나타낸 그래프이다.

[0067] 도 3 내지 도 5에서 보듯이, 본 발명의 일 실시상태에 따른 자성체는 비교예 1의 자성체에 비해 잔류자화도가 최대 약 176% 증가하였고, 보자력은 최대 약 340% 증가하였으며, 최대 에너지적은 최대 약 1309% 증가하였음을 알 수 있다.

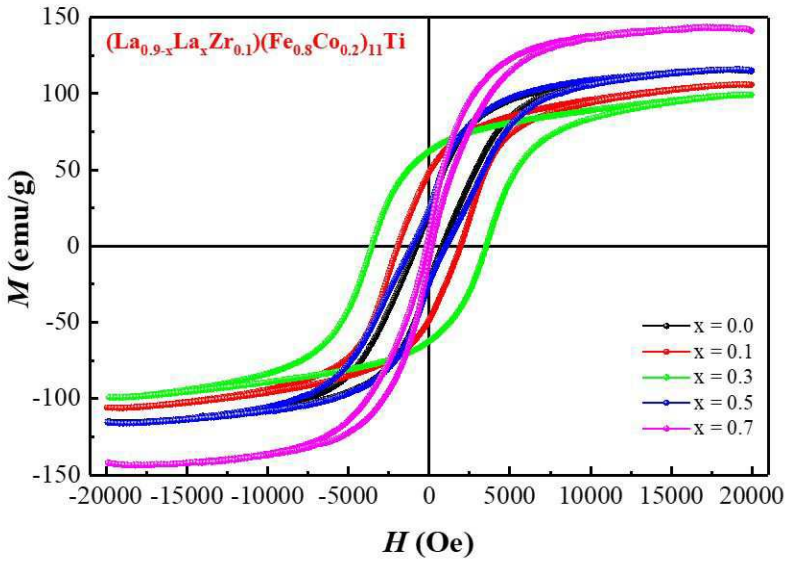
[0068] 본 발명은 도면에 도시된 일 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다.

## 도면

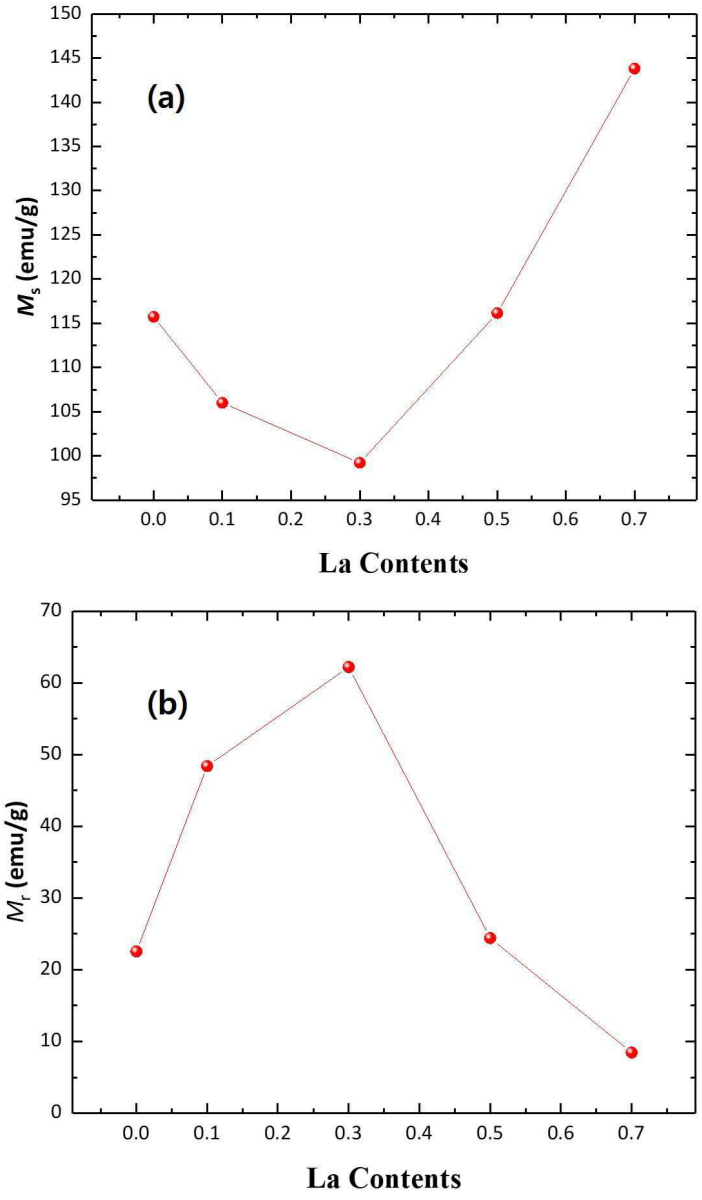
### 도면1



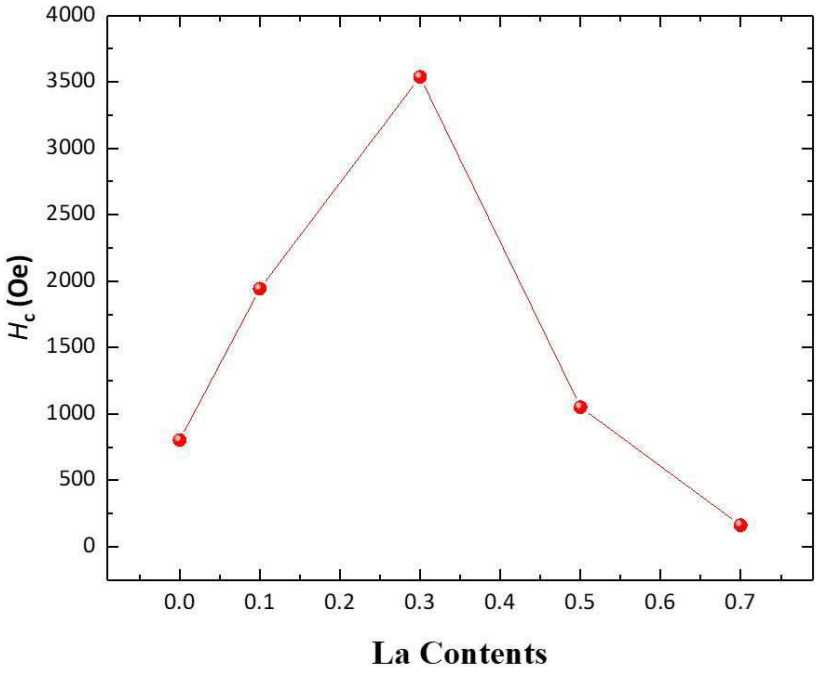
도면2


(La0.9-xLaxZr0.1)(Fe0.8Co0.2)11Ti
M (emu/g)
H (Oe)
150
100
50
0
-50
-100
-150
-20000
-15000
-10000
-5000
0
5000
10000
15000
20000
x = 0.0
x = 0.1
x = 0.3
x = 0.5
x = 0.7

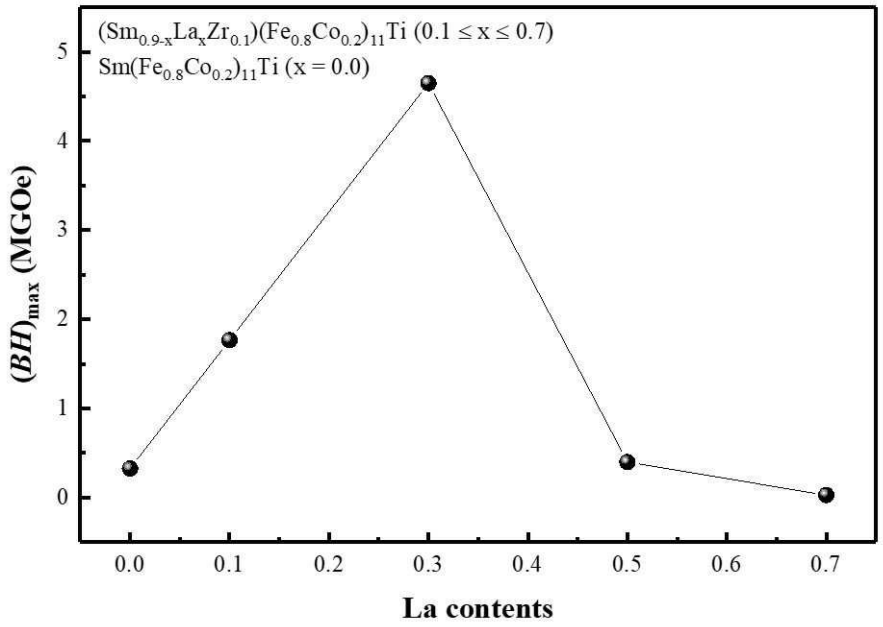
도면3


(a)
$M_s$ (emu/g)
150
145
140
135
130
125
120
115
110
105
100
95
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
La Contents
(b)
$M_r$ (emu/g)
70
60
50
40
30
20
10
0
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
La Contents

도면4


4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
$H_c$ (Oe)
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
La Contents

도면5


$(Sm_{0.9-x}La_xZr_{0.1})(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{11}Ti$ $(0.1 \leq x \leq 0.7)$
$Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{11}Ti$ $(x = 0.0)$
5
4
3
2
1
0
$(BH)_{max}$ (MGOe)
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
La contents