(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0115773
(43) 공개일자 2022년08월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01F 41/02 (2006.01) *H01F 1/053* (2006.01)
H01F 1/153 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01F 41/0293 (2013.01)
H01F 1/053 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0153273
(22) 출원일자 2021년11월09일
심사청구일자 2021년11월09일
(30) 우선권주장
1020210017804 2021년02월08일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
이정구
경상남도 창원시 성산구 창원천로 254 (반지동, 까치아파트)
차희령
경상남도 김해시 율하5로 46 (장유동, 김해율하리슈빌더스테이아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 피씨알

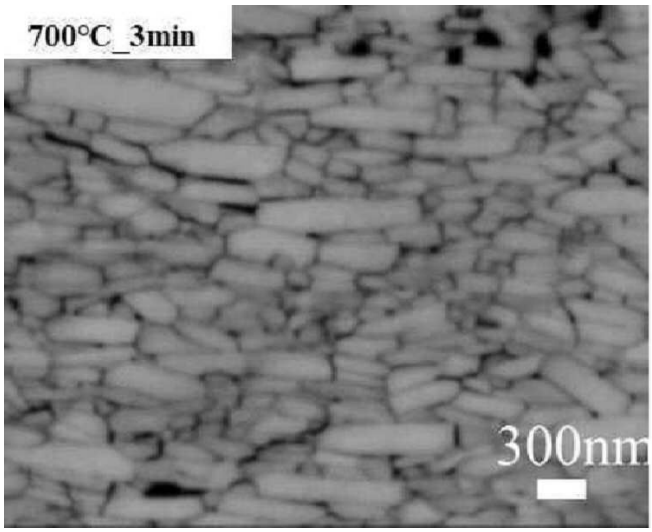
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **이방성 희토류 벌크자석의 제조방법 및 이로부터 제조된 이방성 희토류 벌크자석**

(57) 요 약

본 발명은 $ReFe_2$ 상의 형성이 억제되는 이방성 희토류 벌크자석의 제조방법 및 자기적 특성이 우수한 이방성 희토류 벌크자석을 제공한다.

대 표 도 - 도4



(52) CPC특허분류
H01F 1/15325 (2013.01)
(72) 발명자
김가영
부산시 사상구 엄궁동 엄궁아파트
김태훈
경상남도 창원시 성산구 가음정동
김영국
경상남도 창원시 마산회원구 양덕서로 30 (양덕동,메트로시티)
백연경
경상남도 창원시 성산구 대암로 253 (성주동, 프리빌리지아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711129007
과제번호	2020M3H4A3105634
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노·소재기술개발(R&D)
연구과제명	극미세 조직제어형 영구자석/SMC(soft magnetic composite) 소재 및 모터용 회전자/고정자 부품화 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국재료연구원
연구기간	2021.01.25 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

Re-Fe-B 를 포함하는 비정질 자성 분말을 준비하는 단계;

상기 비정질 자성 분말을 가압소결하여 등방성 벌크자석을 제조하는 단계; 및

상기 등방성 벌크자석을 열간변형하여 이방성 벌크자석을 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 Re는 Nd 및 Ce를 포함하고,

상기 이방성 벌크자석은 하기 식 1을 만족하는 중량분율의 함량으로 $ReFe_2$ 상을 포함하는 것인 이방성 희토류 벌크자석의 제조방법:

[식 1]

$P \leq A * X - 3$

상기 식 1에서, P는 상기 이방성 벌크자석 전체에 대한 상기 $ReFe_2$ 상의 중량분율(중량%)이고, X는 상기 Re의 총 몰수에 대한 Ce 몰수의 분율이고, A는 13 내지 15이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 비정질 자성 분말을 준비하는 단계는,

Re-Fe-B 를 포함하는 잉곳을 준비하는 단계;

상기 잉곳을 멜트 스피닝하여 리본으로 제조하는 단계;

상기 리본을 분쇄하여 분말 형상으로 제조하는 단계;

를 포함하는 것인 이방성 희토류 벌크자석의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 Re는 Nd 및 Ce를 포함하고, Sc, Y, La, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu 중에서 선택된 1종 이상을 더 포함하는 것인 이방성 희토류 벌크자석의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 비정질 자성 분말은

$Nd_aR_bFe_{100-a-b-c-d}M_cB_d$ 의 조성을 가지며, 상기 R은 Sc, Y, La, Ce, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu 중 1종 이상을 포함하고, 상기 M은 Ga, Co, Al, Cu, Nb, Ti, Si, Zr, Ta, V, Mo, Mn, Zn, Ni, Cr, Pb, Sn, In, Mg, Ag 및 Ge 중 1종 이상을 포함하고, 상기 a는 0 이상 20 이하이고, b는 0 이상 20 이하이고, c는 0 이상 15 이하이고, d는 0 이상 15 이하이고, 상기 a, b, c 및 d는 원자% 단위인 것인

이방성 희토류 벌크자석의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 가압소결은 500 ℃ 내지 900 ℃의 온도에서 수행되는 것인 이방성 희토류 벌크자석의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 가압소결은 50 MPa 내지 1000 MPa의 압력에서 수행되는 것인 이방성 희토류 벌크자석의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

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

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 열간변형은 20 MPa 내지 1000 MPa의 압력에서 수행되는 것인 이방성 희토류 벌크자석의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 열간변형은 하기 식 2로 표현되는 변형률이 1 내지 2가 되도록 수행되는 것인 이방성 희토류 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 10

제1항에 있어서,

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

[식 3]

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

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

청구항 11

제1항에 따른 방법으로 제조되고, 결정립의 평균 단축 길이는 20 nm 내지 300 nm 이고, 평균 장축 길이는 100 nm 내지 1000 nm 인 이방성 희토류 벌크자석.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 결정립의 애스펙트비가 1 내지 10인 것인 이방성 희토류 벌크자석.

청구항 13

제11항에 있어서,

잔류자화도가 10 kG 이상인 이방성 희토류 벌크자석.

청구항 14

제11항에 있어서,

최대자기에너지적이 25 MGOe 이상인 이방성 희토류 벌크자석.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 2021년 2월 8일에 한국특허청에 제출된 한국 특허출원 제10-2021-0017804호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 발명에 포함된다.

[0002] 본 발명은 이방성 희토류 벌크자석의 제조방법 및 이로부터 제조된 이방성 희토류 벌크자석에 관한 것이다. 구체적으로, 자기적 특성이 우수한 이방성 희토류 벌크자석의 제조방법 및 이로부터 제조된 이방성 희토류 벌크자석에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0004] 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.

[0005] 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. 도 1은 중국의 희토류 원소 생산량 및 가격을 나타낸 그래프이다. 생산량이 비교적 적은 Nd의 가격이 높은 편인 것을 확인할 수 있다.

[0006] 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 금속을 첨가하는 경우, 자석의 자기 특성이 매우 열등하여 Nd-Fe-B 자석을 대체하기 어려운 상황이다.

[0007] 특히, Nd를 대체하여 Ce을 첨가함으로써 이방성 자석을 제조하는 경우, 제2상으로서 $ReFe_2$ 상이 생성된다. 생성되는 $ReFe_2$ 상은 퓨리온도가 235K로 상온에서 상자성 특성을 가지므로 자석의 자기특성 저하시키고, $ReFe_2$ 상이 생성됨에 따라 입계의 Nd-풍부상 및 $Re_2Fe_{14}B$ 주상의 분율이 감소되며, $ReFe_2$ 상은 융점이 1198K로 높아 열간변형공정 중에도 고상으로 존재하게 되어 해당 공정에서 결정립들이 자화용이축으로 정렬되는 것을 방해하여 결정립 배향도를 저하시켜 최종적으로 형성되는 자석의 잔류자화도를 저하시키는 문제가 있다.

[0008] 따라서, 고특성의 이방성 희토류 자석을 제조하기 위해서는 $ReFe_2$ 상의 생성을 억제할 필요가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 $ReFe_2$ 상의 형성이 억제되는 이방성 희토류 벌크자석의 제조방법 및 자기적 특성이 우수한 이방성 희토류 벌크자석을 제공하는 것이다.

[0011] 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

[0013] 본 발명의 일 측면에 따르면, Re-Fe-B 를 포함하는 비정질 자성 분말을 준비하는 단계; 상기 비정질 자성 분말을 가압소결하여 등방성 벌크자석을 제조하는 단계; 및 상기 등방성 벌크자석을 열간변형하여 이방성 벌크자석을 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 Re는 Nd 및 Ce를 포함하고, 상기 이방성 벌크자석은 하기 식 1을 만족하는 중량분율의 함량으로 $ReFe_2$ 상을 포함하는 것인 이방성 희토류 벌크자석의 제조방법이 제공된다:

[0014] [식 1]

[0015] $P \leq A * X - 3$

[0016] 상기 식 1에서, P는 상기 이방성 벌크자석 전체에 대한 상기 $ReFe_2$ 상의 중량분율(중량%)이고, X는 상기 Re의 총 몰수에 대한 Ce 몰수의 분율이고, A는 13 내지 15이다.

[0017] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 방법으로 제조되고, 결정립의 평균 단축 길이는 20 nm 내지 300 nm 이고, 평균 장축 길이는 100 nm 내지 1000 nm 인 이방성 희토류 벌크자석이 제공된다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 일 구현예에 따른 이방성 희토류 벌크자석의 제조방법은 $ReFe_2$ 상을 거의 포함하지 않아 자기적 특성이 우수한 이방성 희토류 벌크자석을 제공할 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 구현예에 따른 이방성 희토류 벌크자석의 제조방법은 결정립의 크기가 작아 자기적 특성이 우수한 이방성 희토류 벌크자석을 제공할 수 있다.

[0021] 본 발명의 다른 구현예에 따른 이방성 희토류 벌크자석은 $ReFe_2$ 상을 거의 포함하지 않아 잔류자화도 및 최대자기에너지적과 같은 자기적 특성이 우수할 수 있다.

[0022] 본 발명의 효과는 상술한 효과로 한정되는 것은 아니며, 언급되지 아니한 효과들은 본원 명세서 및 첨부된 도면으로부터 당업자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 중국의 희토류 원소 생산량 및 가격을 나타낸 그래프이다.

도 2a는 제조예 1 에서 제조한 자성 분말의 XRD 패턴이고, 도 2b는 제조예 6에서 제조한 자성 분말의 XRD 패턴이다.

도 3은 실시예 1 및 4에 있어 가압 소결 후 열간변형 전의 벌크 자석의 절단면 SEM 이미지이다.

도 4는 실시예 1에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석의 절단면 SEM 이미지이다.

도 5는 실시예 4에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석의 절단면 SEM 이미지이다.

도 6은 실시예 9에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석의 절단면 SEM 이미지이다.

도 7은 실시예 6에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석의 절단면 SEM 이미지이다.

도 8은 실시예 7에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석의 절단면 SEM 이미지이다.

도 9는 실시예 8에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석의 절단면 SEM 이미지이다.

도 10은 비교예 1에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석의 절단면 SEM 이미지이다.

도 11a 및 도 11b는 각각 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석의 XRD 패턴이다.

도 12a 및 도 12b는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석의 잔류자화도 및 최대자기에너지적 그래프이다.

도 13a은 실시예 1 및 4 에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석의 감자곡선이다.

도 13b는 실시예 1 및 4 및 비교예 1에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석의 최대자기에너지적 그래프이다.

도 14는 실시예 4 내지 6 및 비교예 2에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석의 최대자기에너지적 그래프이다.

도 15는 실시예 4, 7, 8, 비교예 2, 3, 4 및 참조예 1 내지 2에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석의 잔류자화도 및 보자력 그래프이다.

도 16은 제조예 4 내지 6의 분말 및 실시예 4, 7 및 8 및 비교예 2 내지 4에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석의 Ce 함량에 따른 ReFe2상의 중량분율에 대한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 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.

[0026] 본원 명세서 전체에서, 단위 "중량부"는 각 성분간의 중량의 비율을 의미할 수 있다.

[0027] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"는 "A 및 B, 또는 A 또는 B"를 의미한다.

[0028] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0030] 본 발명의 일 구현예에 따르면, Re-Fe-B 를 포함하는 비정질 자성 분말을 준비하는 단계; 상기 비정질 자성 분말을 가압소결하여 등방성 벌크자석을 제조하는 단계; 및 상기 등방성 벌크자석을 열간변형하여 이방성 벌크자석을 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 Re는 Nd 및 Ce를 포함하고, 상기 이방성 벌크자석은 하기 식 1을 만족하는 중량분율의 함량으로 $ReFe_2$ 상을 포함하는 것인 이방성 희토류 벌크자석의 제조방법이 제공된다.

[0031] $P \leq A * X - 3$

[0032] 상기 식 1에서, P는 상기 이방성 벌크자석 전체에 대한 상기 $ReFe_2$ 상의 중량분율(중량%)이고, X는 상기 Re의 총 몰수에 대한 Ce 몰수의 분율이고, A는 13 내지 15이다.

[0033] 본 발명의 일 구현예에 따른 이방성 희토류 벌크자석의 제조방법은 $ReFe_2$ 상을 거의 포함하지 않고, 결정립의 크기가 작아 자기적 특성이 우수한 이방성 희토류 벌크자석을 제공할 수 있다.

[0034] 이하, 상기 방법의 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0035] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 우선 Re-Fe-B 를 포함하는 비정질 자성 분말을 준비한다. 상기 비정질 자성 분말은 해당 기술 분야에 알려진 다양한 제조 방법으로 제조되어 준비될 수 있다. 예를 들어 상기 Re-Fe-B 를 포함하는 합금 잉곳을 급냉하여 비정질 분말을 제조하는 방법으로 상기 비정질 자성 분말을 제조할 수 있고, 구체적으로는 멜트 스피닝, 가스분사법, 수분사법, 고에너지밀 등의 방법을 이용하여 비정질 자성 분말을 제조할 수 있으며, 특히 멜트 스피닝에 대한 예시는 다음과 같으나 이것으로 제한되지는 않는다.

[0036] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 비정질 자성 분말을 준비하는 단계는, Re-Fe-B 를 포함하는 잉곳을 준비하

는 단계; 상기 잉곳을 멜트 스피닝하여 리본으로 제조하는 단계; 상기 리본을 분쇄하여 분말 형상으로 제조하는 단계; 를 포함하는 것일 수 있다.

[0037] 상기 Re-Fe-B 를 포함하는 잉곳은 해당 조성을 구성하는 원료 금속 벌크를 용융하여 혼합함으로써 제조되어 준비될 수 있다. 즉, Nd, Ce, Fe 및 B를 용융하고 혼합하여 잉곳으로 제조할 수 있다. 이 과정에서 다른 희토류 금속 및/또는 비희토류 금속이 첨가될 수 있으며, 제조되는 자석의 목적 및 필요에 따라 다른 Nd, Ce, Fe 및 B와 희토류 금속 및/또는 비희토류 금속의 함량이 조절될 수 있다.

[0038] 구체적으로, 상기 Re는 Nd 및 Ce를 포함하고, 제조되는 자석의 목적 및 필요에 따라 Sc, Y, La, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu 중에서 선택된 1종 이상을 더 포함하는 것일 수 있다. 또한 상기 열거된 원소 외에도 목적에 따라 비희토류 금속을 더 포함할 수 있고, 예를 들어 상기 비희토류 금속은 Ga, Co, Al, Cu, Nb, Ti, Si, Zr, Ta, V, Mo, Mn, Zn, Ni, Cr, Pb, Sn, In, Mg, Ag, Ge 와 같은 금속 원소일 수 있으며 약 10 at% 이하의 함량으로 포함될 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 잉곳은 $Nd_aR_bFe_{100-a-b-c-d}M_cB_d$ 의 조성을 가지며, 상기 R은 Sc, Y, La, Ce, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu 중 1종 이상을 포함하고, 상기 M은 Ga, Co, Al, Cu, Nb, Ti, Si, Zr, Ta, V, Mo, Mn, Zn, Ni, Cr, Pb, Sn, In, Mg, Ag 및 Ge 중 1종 이상을 포함하고, 상기 a는 0 이상 20 이하이고, b는 0 이상 20 이하이고, c는 0 이상 15 이하이고, d는 0 이상 15 이하이고, 상기 a, b, c 및 d는 원자% 단위인 것일 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 잉곳의 조성은 예를 들어 $(Nd_{1-x}Ce_x)_{13.6}Fe_{bal.}B_{5.6}M_{7.2}$ 일 수 있다. 상기 조성식에서 x는 0.1 내지 0.9, 0.1 내지 0.7, 0.1 내지 0.5, 0.2 내지 0.4, 0.2 내지 0.5, 0.2 내지 0.3 또는 0.3 내지 0.4일 수 있고, bal.은 다른 성분들의 함량과 합하여 100 이 되는 함량으로서 잔부를 의미하고, M은 상기 열거한 바와 같이 Ga, Co, Al, Cu, Nb, Ti, Si, Zr, Ta, V, Mo, Mn, Zn, Ni, Cr, Pb, Sn, In, Mg, Ag 및 Ge 중 1종 이상을 포함하는 비희토류 금속일 수 있으며, 아래 첨자로 기재된 것들은 원자% 단위일 수 있다. 잉곳이 상기 조성을 갖는 경우, 제조되는 비정질 자성 분말을 이용하여 제조된 자석의 자기적 특성이 우수할 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 잉곳을 25 m/s 내지 50 m/s, 35 m/s 내지 50 m/s 또는 35 m/s 내지 40 m/s의 휠 속도로 멜트 스피닝하여 리본으로 제조할 수 있다. 상기 휠 속도의 경우, 잉곳의 조성에 따라 조절될 수 있으며, 예를 들어 Ce 함량이 증가하는 경우 더 높은 휠 속도로 멜트 스피닝할 수 있다. 상기 범위 내의 휠 속도로 멜트 스피닝하여 잉곳을 제조하는 경우, 비정질 리본을 제조할 수 있고, 이를 분쇄하여 비정질도가 우수한 분말을 제공할 수 있다.

[0042] 다음으로, 상기 리본을 분쇄하여 분말 형상으로 제조할 수 있다. 상기 분쇄는 해당 기술 분야에서 사용되는 방법으로 수행되는 것일 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 비정질 자성 분말의 평균 직경은 50 μm 이상, 100 μm 이상 또는 200 μm 이상일 수 있으며, 상기 범위로 한정되지 않는다. 다만, 분말의 직경이 너무 작은 경우 표면적이 증가함에 따라 산화가 쉽게 진행될 수 있으므로 상기 범위 내의 직경을 갖는 비정질 자성 분말을 사용하는 것이 바람직하다.

[0044] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 비정질 자성 분말은 $Nd_aR_bFe_{100-a-b-c-d}M_cB_d$ 의 조성을 가지며, 상기 R은 Sc, Y, La, Ce, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu 중 1종 이상을 포함하고, 상기 M은 Ga, Co, Al, Cu, Nb, Ti, Si, Zr, Ta, V, Mo, Mn, Zn, Ni, Cr, Pb, Sn, In, Mg, Ag 및 Ge 중 1종 이상을 포함하고, 상기 a는 0 이상 20 이하이고, b는 0 이상 20 이하이고, c는 0 이상 15 이하이고, d는 0 이상 15 이하이고, 상기 a, b, c 및 d는 원자% 단위인 것일 수 있다. 상기 잉곳으로부터 유래한 비정질 자성 분말은 잉곳의 조성과 동일할 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 비정질 자성 분말의 조성은 예를 들어 $(Nd_{1-x}Ce_x)_{13.6}Fe_{bal.}B_{5.6}M_{7.2}$ 일 수 있다. 상기 조성식에서 x는 0.1 내지 0.9, 0.1 내지 0.7, 0.1 내지 0.5, 0.2 내지 0.4, 0.2 내지 0.5, 0.2 내지 0.3 또는 0.3 내지 0.4일 수 있고, bal.은 다른 성분들의 함량과 합하여 100 이 되는 함량으로서 잔부를 의미하고, M은 상기 열거한 바와 같이 Ga, Co, Al, Cu, Nb, Ti, Si, Zr, Ta, V, Mo, Mn, Zn, Ni, Cr, Pb, Sn, In, Mg, Ag 및 Ge 중 1종 이상을 포함하는 비희토류 금속일 수 있으며, 아래 첨자로 기재된 것들은 원자% 단위일 수 있다. 상기 잉곳으로부터 유래한 비정질 자성 분말은 잉곳의 조성과 동일할 수 있다.

[0046] 다음으로, 상기 비정질 자성 분말을 가압소결하여 등방성 벌크자석을 제조한다. 상기 가압소결은 상기 비정질 자성 분말을 성형틀에 넣고 압력을 가하는 것일 수 있고, 이렇게 제조된 성형체는 등방성 벌크자석일 수 있으며

가압소결 과정에서 결정립이 형성될 수 있다.

[0047] 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. 상기 가압소결 공정은 자성분말을 조밀하게 결속시키는 단계로, 자석을 벌크화하는 단계라 할 수 있다.

[0048] 상기 가압소결은 예를 들어 핫프레스 장비를 이용하여 수행될 수 있으며, 구체적으로 챔버 내 몰드에 분말을 삽입한 후 진공 또는 불활성 가스 분위기에서 특정 온도까지 승온한 후 분말에 압력을 가하여 소결하는 장치를 이용하는 것일 수 있다.

[0049] 상기 가압소결은 500 ℃ 내지 900 ℃, 600 ℃ 내지 800 ℃, 500 ℃ 내지 700 ℃ 또는 600 ℃ 내지 700 ℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 온도 범위 내로 가압소결을 수행하는 경우, 비정질 자성 분말의 외표면이 적절하게 용융하며 소결되고, 내부에 크기가 작은 결정립이 형성될 수 있다.

[0050] 상기 가압소결은 50 MPa 내지 1000 MPa, 100 MPa 내지 500 MPa, 200 MPa 내지 500 MPa 또는 100 MPa 내지 300 MPa의 압력에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 압력 범위 내로 가압소결을 수행하는 경우, 비정질 자성 분말의 외표면이 적절하게 용융하며 소결되고, 내부에 크기가 작은 결정립이 형성될 수 있다.

[0051] 등방성 벌크자석을 제조한 후. 상기 등방성 벌크자석을 열간변형하여 이방성 벌크자석을 제조한다. 열간변형 공정을 통해 상기 등방성 벌크자석에 포함된 결정립을 정렬할 수 있고, 이러한 이방화를 통해 이방성 벌크자석을 제조할 수 있다.

[0052] 상기 열간변형은 500 ℃ 내지 900 ℃, 600 ℃ 내지 800 ℃, 500 ℃ 내지 700 ℃ 또는 600 ℃ 내지 700 ℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 온도 범위 내로 열간변형을 수행하는 경우, 등방성 벌크자석의 결정립이 효율적으로 정렬될 수 있고, 이에 따라 이방성 벌크자석의 자기특성이 향상될 수 있다.

[0053] 상기 열간변형은 20 MPa 내지 1000 MPa, 100 MPa 내지 500 MPa, 200 MPa 내지 500 MPa 또는 100 MPa 내지 300 MPa 의 압력에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 온도 범위 내로 열간변형을 수행하는 경우, 등방성 벌크자석의 결정립이 효율적으로 정렬될 수 있고, 이에 따라 이방성 벌크자석의 자기특성이 향상될 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 열간변형은 하기 식 2로 표현되는 변형률이 1 내지 2 또는 1.5 내지 2가 되도록 수행되는 것일 수 있다.

[0055] [식 2]

[0056] $\varepsilon = \ln(h_0/h)$

[0057] 상기 식 2에서, 상기 ε는 변형률을 의미하고, h_0는 초기 시료의 높이이며, h는 변형 후 시료의 높이이다.

[0058] 변형률이 상기 범위 내의 값을 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.

[0059] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 열간변형은 하기 식 3으로 표현되는 변형 속도가 0.001/s 내지 1.0/s이 되도록 수행되는 것일 수 있다.

[0060] [식 3]

[0061] $\dot{\varepsilon} = \varepsilon / t$

[0062] 상기 $\dot{\varepsilon}$는 변형 속도이고, 상기 ε는 변형률이고, 상기 t는 시간이다.

[0063] 상기 변형속도는 비정질 자성 분말의 조성, 공정 수행 온도 및 제조되는 자석의 목적 및 필요에 따라 달라질 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 이방성 벌크자석은 하기 식 1을 만족하는 중량분율의 함량으로 $ReFe_2$ 상을 포함하는 것일 수 있다.

[0066] [식 1]

[0067] $P \leq A * X - 3$

[0068] 상기 식 1에서, P는 상기 이방성 벌크자석 전체에 대한 상기 $ReFe_2$ 상의 중량분율(중량%)이고, X는 상기 Re의 총 몰수에 대한 Ce 몰수의 분율이고, A는 13 내지 15이다. 구체적으로, 상기 P는 이방성 벌크자석 전체 중량에 대한 $ReFe_2$ 상의 중량분율(중량%)을 나타낸 것이고, X는 상기 Re의 총 몰수에 대한 Ce 몰수의 분율을 나타낸 것으로서, X는 0 초과 1 미만, 0.1 내지 0.7 또는 0.3 내지 0.5의 무차원변수일 수 있다. 또한, 상기 A는 13 내지 15, 13 내지 14 또는 예를 들어 13.3 일 수 있다. 상기 식 1을 만족하는 경우, 본 발명의 일 구현예에 따른 이방성 희토류 벌크자석은 불순물에 해당하는 $ReFe_2$ 상의 함유량이 적어 자기적 특성이 우수할 수 있다.

[0069] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 X는 전술한 비정질 자성 분말의 조성식에 있어 x로 표현된 값과 대응할 수 있다. 즉, 비정질 자성 분말의 조성이 예를 들어 $(Nd_{1-x}Ce_x)_{13.6}Fe_{bal.}B_{5.6}M_{7.2}$ 일 수 있고, 상기 조성식에서의 x는 X일 수 있으며, 0.1 내지 0.9, 0.1 내지 0.7, 0.1 내지 0.5, 0.2 내지 0.4, 0.2 내지 0.5, 0.2 내지 0.3 또는 0.3 내지 0.4일 수 있고, bal.은 다른 성분들의 함량과 합하여 100 이 되는 함량으로서 잔부를 의미하고, M은 상기 열거한 바와 같이 Ga, Co, Al, Cu, Nb, Ti, Si, Zr, Ta, V, Mo, Mn, Zn, Ni, Cr, Pb, Sn, In, Mg, Ag 및 Ge 중 1종 이상을 포함하는 비희토류 금속일 수 있으며, 아래 첨자로 기재된 것들은 원자% 단위일 수 있다.

[0070] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 예를 들어 상기 이방성 벌크자석이 Nd 및 Ce의 총 몰수에 대하여 Ce 몰수의 분율(X)이 0.3인 경우, $ReFe_2$ 상을 1.8 중량% 미만, 1.5 중량% 미만, 1 중량% 미만, 0.5 중량% 미만 또는 0.3 중량% 미만의 함량으로 포함할 수 있다. 또한, 상기 이방성 벌크자석이 Nd 및 Ce의 총 몰수에 대하여 Ce 몰수의 분율이 0.4인 경우, $ReFe_2$ 상을 5 중량% 미만, 3 중량% 미만, 2 중량% 미만, 1.5 중량% 미만 또는 1.3 중량% 미만의 함량으로 포함할 수 있다. 또한, 상기 이방성 벌크자석이 Nd 및 Ce의 총 몰수에 대하여 Ce 몰수의 분율이 0.5인 경우, $ReFe_2$ 상을 5 중량% 미만, 5 중량% 미만, 4 중량% 미만, 3 중량% 미만, 2.5 중량% 미만 또는 2 중량% 미만의 함량으로 포함할 수 있다.

[0071] 즉, 본 발명의 일 구현예에 따른 방법으로 제조된 이방성 벌크자석은 $ReFe_2$ 상을 포함하지 않거나, 포함하더라도 그 함량이 매우 낮을 수 있다.

[0072] $ReFe_2$ 상은 Ce를 포함할 수 있고, 사용되는 잉곳 조성에 따라 Nd, Sc, Y, La, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu 중에서 선택된 1종 이상을 더 포함하는 것일 수 있다. $ReFe_2$ 상을 매우 낮은 함량으로 포함하는 경우, 이방성 벌크자석은 자기적 특성을 저하시키는 상에 해당하는 $ReFe_2$ 상의 영향이 거의 없어 잔류자화도와 같은 자기적 특성이 우수할 수 있다.

[0073] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 방법으로 제조되고, 이방성 희토류 결정립의 평균 단축 길이는 20 nm 내지 300 nm 이고, 평균 장축 길이는 100 nm 내지 1000 nm 이방성 희토류 벌크자석이 제공된다.

[0074] 본 발명의 일 구현예에 따른 이방성 희토류 벌크자석은 $ReFe_2$ 상을 거의 포함하지 않아 잔류자화도 및 최대자기에너지적과 같은 자기적 특성이 우수할 수 있다.

[0075] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 결정립의 애스펙트비는 1 내지 10, 1 내지 9, 1 내지 7 또는 1 내지 5일 수 있다.

[0076] 상기 애스펙트비란 단축과 장축의 비율(장축/단축)을 의미할 수 있다. 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 의미할 수 있다.

[0077] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 이방성 희토류 벌크자석은 결정립의 자화용이 방향이 일방향으로 잘 정렬되어 잔류자화도 및 최대자기에너지적과 같은 자기적 특성이 우수할 수 있다.

[0078] 본 발명의 일 구현예에 따른 이방성 희토류 벌크자석은 잔류자화도가 10 kG 이상, 11 kG 이상, 12 kG 이상,

12.5 kG 이상 또는 12.75 kG 이상일 수 있다.

[0079] 본 발명의 일 구현예에 따른 이방성 희토류 벌크자석은 최대자기에너지적이 25 MGOe 이상, 30 MGOe 이상, 35 MGOe 이상, 38 MGOe 이상 또는 40 MGOe 이상일 수 있다.

[0081] 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.

[0083] **제조예 1**

[0084] Fe, Nd, B, Ce, Co, Ga 금속을 아크멜팅법(arc-melting)으로 $(Nd_{0.7}Ce_{0.3})_{13.6}Fe_{bal.}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$ 의 조성을 갖는 잉곳으로 제조한 후, 상기 잉곳을 35m/s의 휠 속도로 멜트 스피닝하여 리본으로 제조하였다. 제조한 상기 리본을 평균 직경 200 μm의 입자로 분쇄하여 자성 분말을 제조하였다.

[0086] **제조예 2**

[0087] 상기 제조예 1에 있어서, $(Nd_{0.6}Ce_{0.4})_{13.6}Fe_{bal.}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$ 의 조성을 갖는 잉곳을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 자성 분말을 제조하였다.

[0089] **제조예 3**

[0090] 상기 제조예 1에 있어서, $(Nd_{0.5}Ce_{0.5})_{13.6}Fe_{bal.}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$ 의 조성을 갖는 잉곳을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 자성 분말을 제조하였다.

[0092] **제조예 4**

[0093] 상기 제조예 1에 있어서, 상기 잉곳을 28m/s의 휠 속도로 멜트 스피닝하여 리본으로 제조한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 자성 분말을 제조하였다.

[0095] **제조예 5**

[0096] 상기 제조예 2에 있어서, 상기 잉곳을 28m/s의 휠 속도로 멜트 스피닝하여 리본으로 제조한 것을 제외하고는 제조예 2과 동일한 방법으로 자성 분말을 제조하였다.

[0098] **제조예 6**

[0099] 상기 제조예 3에 있어서, 상기 잉곳을 28m/s의 휠 속도로 멜트 스피닝하여 리본으로 제조한 것을 제외하고는 제조예 3과 동일한 방법으로 자성 분말을 제조하였다.

[0101] **제조예 7**

[0102] 상기 제조예 1에 있어서, $Nd_{13.6}Fe_{bal.}Ga_{0.6}Co_{6.6}B_{5.6}$ 의 조성을 갖는 잉곳을 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 자성 분말을 제조하였다.

[0104] **제조예 8**

[0105] 상기 제조예 7에 있어서, 상기 잉곳을 28m/s의 휠 속도로 멜트 스피닝하여 리본으로 제조한 것을 제외하고는 제조예 7과 동일한 방법으로 자성 분말을 제조하였다.

[0107] **실험예 1: 비정질 분말의 확인**

[0108] 제조예 1 및 6에서 제조한 자성 분말을 X-선 회절분석기 (XRD, RIGAKU, D/MAX-2500)를 이용하여 X선 회절 패턴을 분석하였다.

[0109] 도 2a에는 제조예 1 에서 제조한 자성 분말의 XRD 패턴을 나타내었고, 도 2b에는 제조예 6에서 제조한 자성 분말의 XRD 패턴을 나타내었다.

[0110] 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 제조예 1에서 제조한 자성 분말은 특정 결정상이 형성되지 않은 비정질로서 특별한 피크가 관찰되지 않는 것을 확인할 수 있다. 한편, 제조예 6에서 제조한 자성 분말은 $Re_2Fe_{12}B$ 상 및 $ReFe_2$ 상의 피크가 관찰되는 것을 확인할 수 있고, 특히 $ReFe_2$ 상의 피크가 약 35 ° 및 41° 의 위치에서 관찰되는 것을 확인할 수 있어 결정질 분말이 형성된 것을 확인할 수 있다. 즉, 휠 속도가 높아 냉각속도가 빠른 경우 비정질 분말이 제조된 것을 확인할 수 있고, 그렇지 않은 경우 결정질 분말이 제조된 것을 확인할 수 있으며, 도 2b로부터 계산하였을 때 제조예 6은 약 7.0 중량%로 높은 $ReFe_2$ 상 함량을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0112] **실시예 1**

[0113] 상기 제조예 1에서 제조한 비정질 자성 분말을 가압소결 장비의 몰드에 투입하여 장착하고, 700 ℃ 에서 100 MPa로 3분간 가압하여 등방성 벌크자석으로 제조하였다. 제조된 등방성 벌크자석을 700 ℃에서 0.1 s-1의 변형속도로, 변형률이 1.5가 되도록 열간 변형하여 이방성 희토류 벌크자석을 제조하였다.

[0115] **실시예 2**

[0116] 상기 실시예 1에 있어서, 상기 가압을 200 MPa의 압력으로 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 이방성 희토류 벌크자석을 제조하였다.

[0118] **실시예 3**

[0119] 상기 실시예 1에 있어서, 상기 가압을 300 MPa의 압력으로 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 이방성 희토류 벌크자석을 제조하였다.

[0121] **실시예 4**

[0122] 상기 실시예 1에 있어서, 상기 가압을 20 분간 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 이방성 희토류 벌크자석을 제조하였다.

[0124] **실시예 5**

[0125] 상기 실시예 1에 있어서, 상기 가압을 650 ℃에서 20 분간 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 이방성 희토류 벌크자석을 제조하였다.

[0127] **실시예 6**

[0128] 상기 실시예 1에 있어서, 상기 가압을 800 ℃에서 20 분간 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로

이방성 희토류 벌크자석을 제조하였다.

[0130] **실시예 7**

[0131] 상기 실시예 4에 있어서, 상기 제조예 2에서 제조한 비정질 자성 분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 이방성 희토류 벌크자석을 제조하였다.

[0133] **실시예 8**

[0134] 상기 실시예 4에 있어서, 상기 제조예 3에서 제조한 비정질 자성 분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 이방성 희토류 벌크자석을 제조하였다.

[0136] **실시예 9**

[0137] 상기 실시예 1에 있어서, 상기 가압을 800 ℃에서 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 이방성 희토류 벌크자석을 제조하였다.

[0139] **비교예 1**

[0140] 상기 실시예 1에 있어서, 상기 제조예 4에서 제조한 자성 분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 이방성 희토류 벌크자석을 제조하였다.

[0142] **비교예 2**

[0143] 상기 실시예 4에 있어서, 상기 제조예 4에서 제조한 자성 분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 이방성 희토류 벌크자석을 제조하였다.

[0145] **비교예 3**

[0146] 상기 실시예 4에 있어서, 상기 제조예 5에서 제조한 자성 분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 이방성 희토류 벌크자석을 제조하였다.

[0148] **비교예 4**

[0149] 상기 실시예 4에 있어서, 상기 제조예 6에서 제조한 자성 분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 이방성 희토류 벌크자석을 제조하였다.

[0151] **참조예 1**

[0152] 상기 실시예 4에 있어서, 상기 제조예 7에서 제조한 자성 분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 이방성 희토류 벌크자석을 제조하였다.

[0154] **참조예 2**

[0155] 상기 실시예 4에 있어서, 상기 제조예 8에서 제조한 자성 분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 이방성 희토류 벌크자석을 제조하였다.

[0157] **실험예 2: SEM 이미지의 확인**

[0158] 실시예 1 및 4에 있어 가압 소결 후 열간변형 전의 벌크 자석과, 실시예 1 및 4 내지 8 및 비교예 1에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석을 절단하고, 절단면을 주사 전자 현미경(SEM, JEOL ltd., 7001F)을 이용하여 BSE (후방산란 전자) 이미지 모드에서 x 10000 배율로 촬영하였다.

[0159] 도 3에 실시예 1 및 4에 있어 가압 소결 후 열간변형 전의 벌크 자석의 절단면 SEM 이미지를 나타내고, 도 4 내지 도 10에 각각 실시예 1, 실시예 4, 실시예 9, 실시예 6, 실시예 7, 실시예 8 및 비교예 1에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석의 절단면 SEM 이미지를 나타내었다.

[0160] 도 3 내지 도 5를 참조하면, 실시예 4에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석의 경우 실시예 1에서보다 긴 시간동안 가압 소결을 수행한 후 열간변형하여 제조됨으로써 결정립이 더 미세하고 애스펙트비가 더 큰 것을 확인할 수 있다.

[0161] 도 6 및 도 7을 참조하면, 실시예 1에서보다 높은 온도로 가압 소결을 수행하는 경우(실시예 9) 결정립의 애스펙트비가 더 큰 것을 확인할 수 있으나, 실시예 1에서보다 높은 온도로 긴 시간동안 가압 소결을 수행하는 경우(실시예 6) 소결 전 분말의 계면에 해당하는 특정 영역에서 비정상적으로 결정립이 성장하는 현상이 발생한 것을 확인할 수 있다.

[0162] 도 8 및 9를 참조하면, Ce 함량이 늘어남에 따라 RE-rich 상의 분율이 줄고 $REFe_2$ 상이 많이 생성되기 때문에 결정립의 정렬이 어려울 것으로 예상되었으나, 실시예 7 및 8의 이방성 희토류 벌크자석은 이방화가 잘 된 것을 확인할 수 있다.

[0163] 도 10을 참조하면, 결정질 분말을 사용하여 제조된 이방성 희토류 벌크자석으로서 가압 방향(수직)에 대한 결정학정 배향도가 다소 열등한 것을 확인할 수 있다. 특히, 비정질 분말을 사용하여 제조된 이방성 희토류 벌크자석의 이미지인 도 4와 비교하여 보면, 결정질 분말을 사용하는 경우보다 비정질 분말을 사용하였을 때 자석의 결정립이 한 방향으로 잘 정렬되어 있으며 애스펙트 비가 큰 것을 확인할 수 있다.

[0165] **실험예 3: 이방성 희토류 벌크자석의 $ReFe_2$ 상 형성여부 확인**

[0166] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석을 X-선 회절분석기 (XRD, RIGAKU, D/MAX-2500) 를 이용하여 X선 회절 패턴을 분석하였다.

[0167] 도 11a 및 도 11b에는 각각 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석의 XRD 패턴을 나타내었다.

[0168] 도 11a 및 도 11b를 참조하면, 비정질 자성 분말을 이용하여 제조된 실시예 1의 이방성 희토류 벌크자석의 XRD 패턴에는 CeFe2의 피크가 관찰되지 않으나, 결정질 자성 분말을 이용하여 제조된 비교예 1의 이방성 희토류 벌크자석의 XRD 패턴에는 CeFe2의 피크가 관찰되는 것을 확인할 수 있다. 즉, 비정질 자성 분말을 이용하는 경우, 결정질 자성 분말을 이용하는 경우에 형성되는 ReFe2 상이 형성되지 않는 것을 확인할 수 있다.

[0170] **실험예 4: 자기적 특성 파라미터의 측정 및 평가**

[0171] 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 4에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석을 3 cm x 3 cm x 1 cm 크기로 가공한 후 7T의 펄스 자계를 이용하여 착자하였다. 착자된 시료는 진동 시료 분석장치 (VSM, LakeShore)을 이용하여 -1.8 T 내지 1.8 T 범위의 자기장을 가하여 스윕하며 잔류자화도 및 최대자기에너지적의 자기 특성을 측정하였다.

[0172] 도 12a 및 도 12b에 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석의 잔류자화도 및 최대자기에너지적 그래프를 각각 나타내었다.

[0173] 도 13a 에 실시예 1 및 4 에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석의 감자곡선을 나타내었으며, 도 13b에 실시예 1 및 4 및 비교예 1에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석의 최대자기에너지적 그래프를 나타내었다.

[0174] 도 14에 실시예 4 내지 6 및 비교예 2에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석의 최대자기에너지적 그래프를 나타내었다.

[0175] 도 15에 실시예 4, 7, 8, 비교예 2, 3, 4 및 참조예 1 내지 2에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석의 잔류자화도 및 보자력 그래프를 나타내었다.

[0176] 도 12a 및 도 12b를 참조하면, 실시예 1 내지 3에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석의 잔류자화도 및 최대자기에너지적은 비교예 1에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석의 잔류자화도 및 최대자기에너지적보다 높아 자기적 특성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0177] 특히, 가압 공정에서의 압력이 증가할수록 더 높은 잔류자화도 및 최대자기에너지적을 갖는 이방성 희토류 벌크자석을 제조할 수 있음을 확인할 수 있고, 가압 공정에서의 압력이 300 MPa로 가장 높은 실시예 3의 이방성 희토류 벌크자석의 잔류자화도 및 최대자기에너지적이 가장 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0178] 도 13a, 도 13b 및 도 14를 참조하면, 실시예 1보다 긴 시간동안 가압 소결하여 이방성 희토류 벌크자석을 제조하는 경우(실시예 4), 보자력 및 잔류자화도가 모두 증가하는 것을 확인할 수 있다. 한편, 실시예 1 보다 긴 시간동안 더 높은 온도에서 가압 소결하여 이방성 희토류 벌크자석을 제조하는 경우(실시예 6), 오히려 최대자기에너지적이 일부 감소하는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 실시예 4에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석의 자기적 특성이 가장 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0179] 도 15를 참조하면, 동일 조성이더라도 비정질 분말을 사용하는 경우 잔류자화도 및 보자력이 높아 자기적 특성이 우수한 것을 확인할 수 있다. 특히, Ce 함량이 커질수록 비정질 분말인 경우의 효과 향상 정도가 큰 것을 확인할 수 있다. 이는 Ce 함량 증가에 따른 $CeFe_2$ 상 형성의 증가가 비정질 분말을 사용함으로써 효과적으로 억제된 것으로 볼 수 있다. 한편, Ce를 포함하지 않는 경우라면 비정질 및 결정질의 효과상 차이가 크지 않은 것을 확인할 수 있고, 이는 Ce가 없어 비정질 분말을 사용하는 경우의 $CeFe_2$ 상 형성의 증가를 억제하는 효과가 발현되지 않음에 따라 큰 차이가 없는 점임을 확인할 수 있다.

[0181] **실험예 5: $ReFe_2$ 상의 생성 분율 확인**

[0182] X-선 회절분석기 (XRD, RIGAKU, D/MAX-2500)를 이용하여 제조예 4 내지 6의 분말 및 실시예 4, 7 및 8 및 비교예 2 내지 4에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석의 X선 회절 패턴을 분석하고, 이를 기초로 리트벨트 분석법(Rietveld analysis)을 이용하여 $ReFe_2$ 상의 생성 분율을 도출하여 하기 표 1에 나타내었다.

[0183] 또한, 도 16에 제조예 4 내지 6의 분말(사각형) 및 실시예 4, 7 및 8(삼각형) 및 비교예 2 내지 4(원형)에서 제조한 이방성 희토류 벌크자석의 Ce 함량에 따른 $ReFe_2$상의 중량분율에 대한 그래프를 나타내었다.

표 1

[0184]

구분	$ReFe_2$ 상의 생성 분율(중량%)	구분	$ReFe_2$ 상의 생성 분율(중량%)	구분	$ReFe_2$ 상의 생성 분율(중량%)
제조예 4	4.49 (±0.83)	실시예 4	0.27 (±0.01)	비교예 2	1.79 (±0.03)
제조예 5	6.82 (±0.12)	실시예 7	1.25(±0.25)	비교예 3	5.14(±0.72)
제조예 6	8.46 (±0.78)	실시예 8	1.55(±0.16)	비교예 4	4.56(±0.68)

[0186] 상기 표 1 및 도 16을 참조하면, Ce을 Nd의 30 내지 50 at% 치환하더라도 $ReFe_2$상이 생성되는 양이 매우 적어 자기적 특성이 우수할 것임을 알 수 있다.

[0187] 구체적으로, 제조예 4 내지 6의 결정질 분말의 경우, 매우 높은 함량으로 $ReFe_2$ 상을 포함하는 것을 확인할 수 있다.

[0188] 한편 실시예 4의 경우 Ce를 Nd 및 Ce의 총 몰수에 대해 0.3의 분율로 포함하는 비정질 분말을 사용하여 $ReFe_2$ 상의 생성 분율이 약 0.27 중량%로 상기 식 1을 만족하는 반면, 비교예 2는 제조예 4의 분말을 사용하여 $ReFe_2$ 상의 생성 분율이 약 1.79 중량%로 상기 식 1을 만족하지 못하며, 실시예 7의 경우 Ce를 Nd 및 Ce의 총 몰수에 대해 0.4의 분율로 포함하는 비정질 분말을 사용하여 $ReFe_2$ 상의 생성 분율이 약 1.25 중량%로 상기 식 1을 만

족하는 반면, 비교예 3은 제조예 5의 분말을 사용하여 생성 분율이 약 5.14 중량%로 상기 식 1을 만족하지 못하고, 실시예 8의 경우 Ce를 Nd 및 Ce의 총 몰수에 대해 0.5의 분율로 포함하는 비정질 분말을 사용하여 $ReFe_2$ 상의 생성 분율이 약 1.55 중량%로 상기 식 1을 만족하는 반면, 비교예 4는 제조예 6의 분말을 사용하여 생성 분율이 약 4.56 중량%로 역시 상기 식 1을 만족하지 못하는 것을 확인할 수 있다.

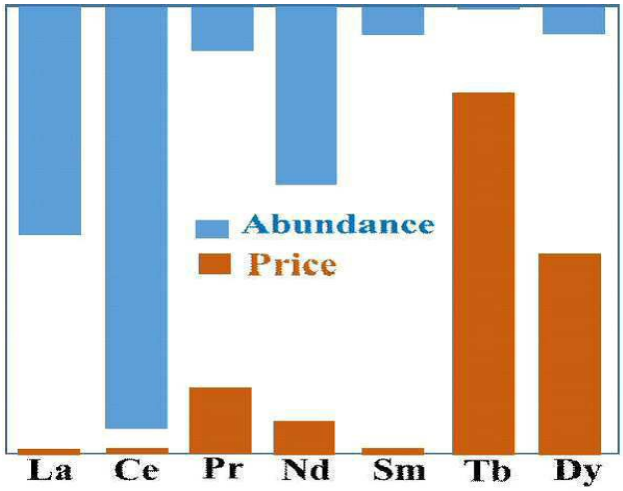
[0189] 도 16에서, A가 13.3인 경우의 Y = A * X - 3(Y: $ReFe_2$ 상의 중량분율, X: Ce의 Nd 및 Ce 총 몰수에 대한 분율)의 그래프를 도시하였다(적색 점선). 도 16의 그래프에서 보면, 실시예 4, 7, 8의 $ReFe_2$상이 해당 점선보다 아래에 있어 식 1을 만족한다는 점을 확인할 수 있고, 비교예 2 내지 4의 경우 점선보다 위쪽에 있어 식 1을 만족하지 못한다는 점을 확인할 수 있다.

[0190] 또한, 비교예 2 내지 4에 비한 실시예 4, 7, 8의 이방성 희토류 벌크자석의 우수한 자기적 특성은 상기 도 14 내지 도 15에서 확인하였다.

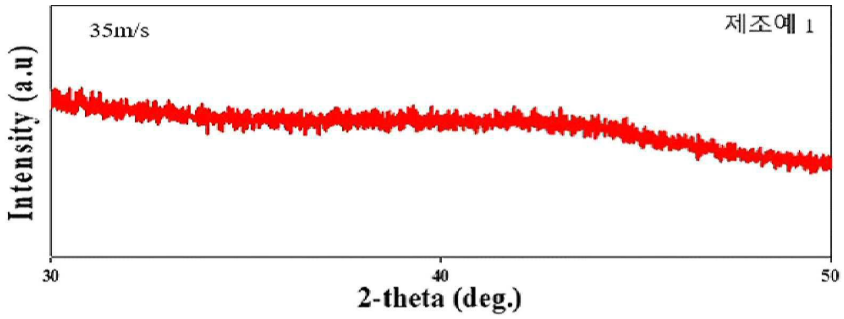
[0192] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

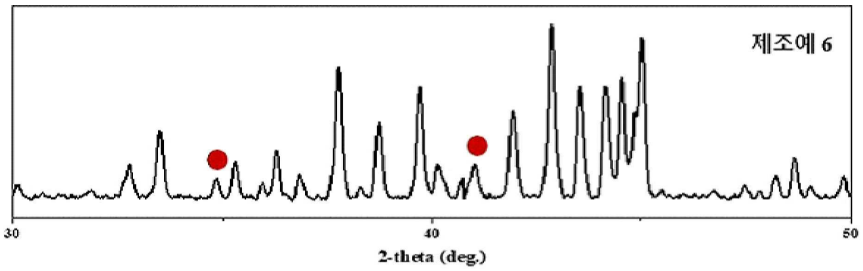
도면1



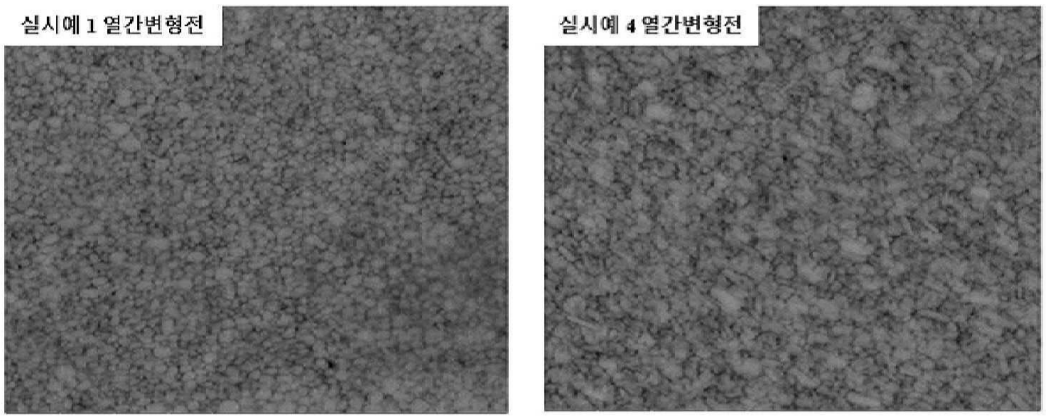
도면2a



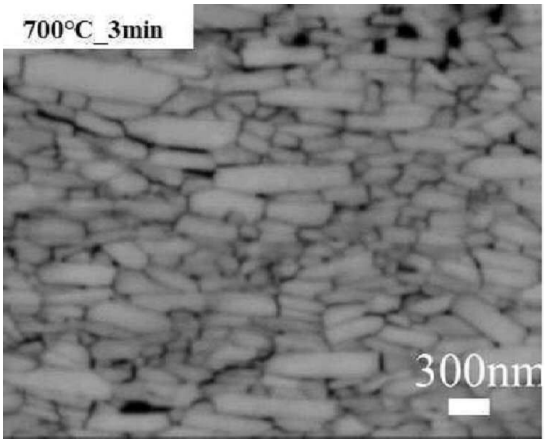
도면2b


제조예 6
30
40
50
2-theta (deg.)

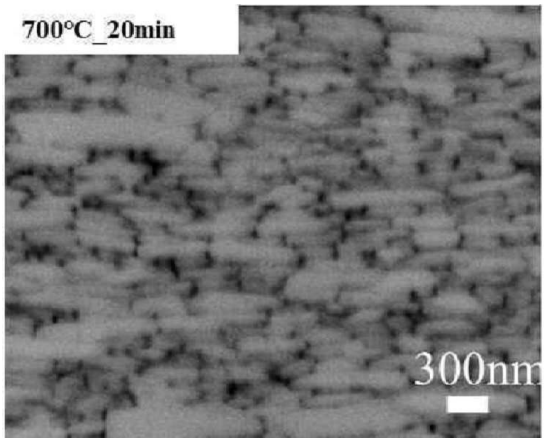
도면3


실시예 1 열간변형전
실시예 4 열간변형전

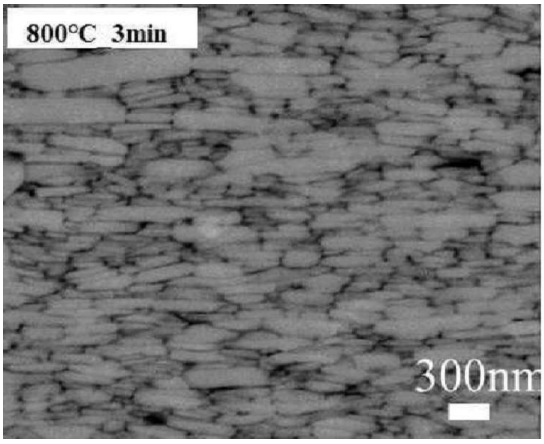
도면4


700°C_3min
300nm

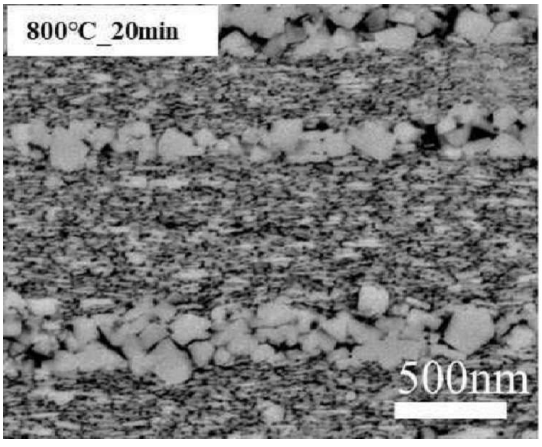
도면5



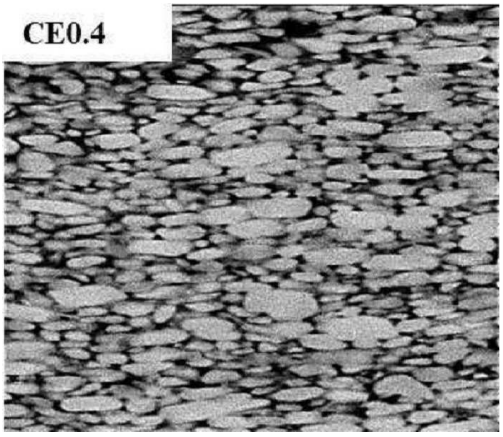
도면6



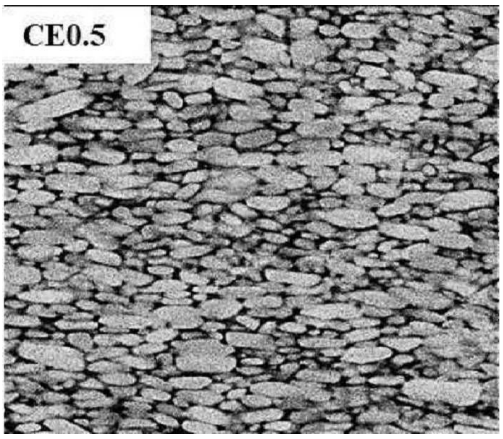
도면7



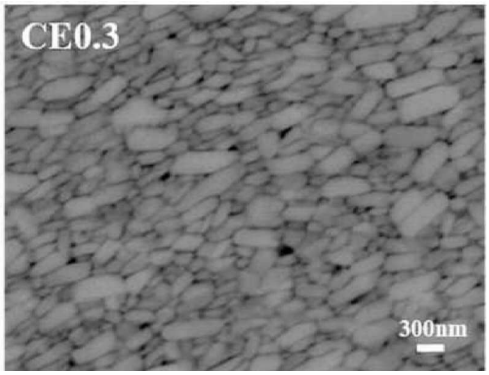
도면8



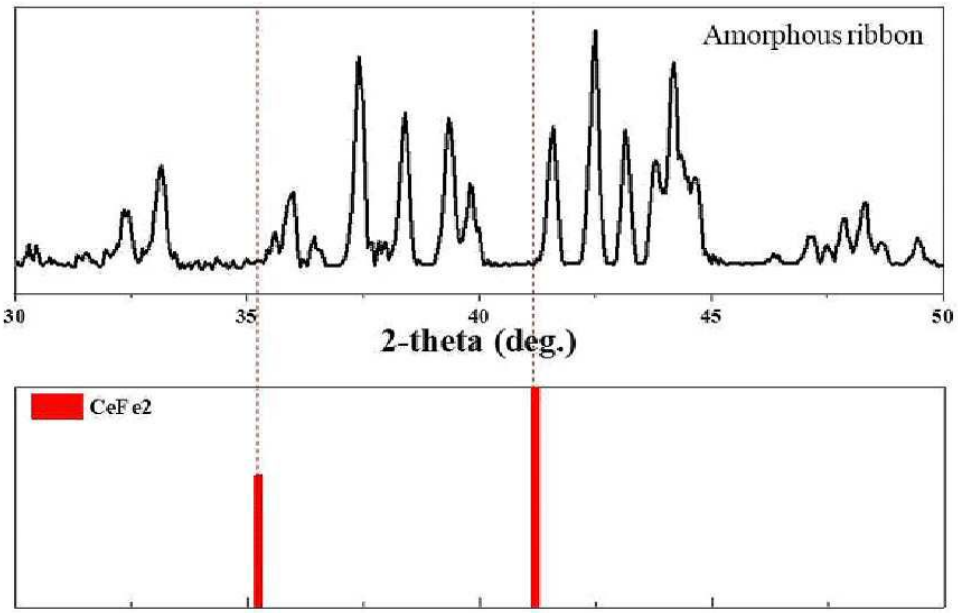
도면9



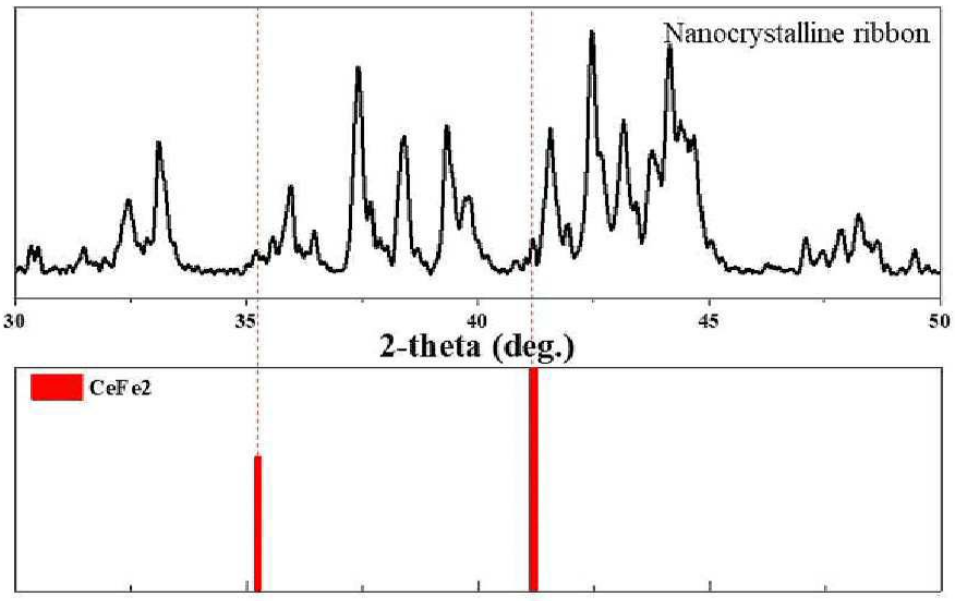
도면10



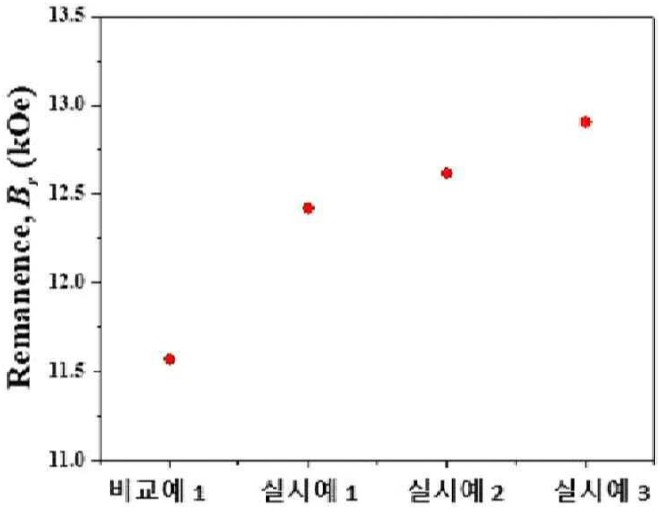
도면11a


Amorphous ribbon
30
35
40
45
50
2-theta (deg.)
CeFe2

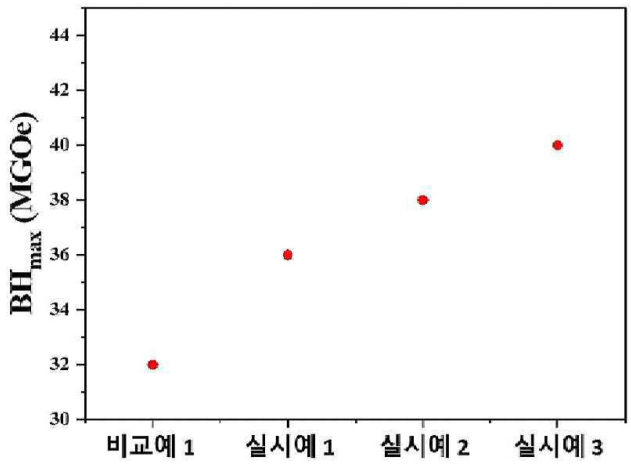
도면11b


Nanocrystalline ribbon
30
35
40
45
50
2-theta (deg.)
CeFe2

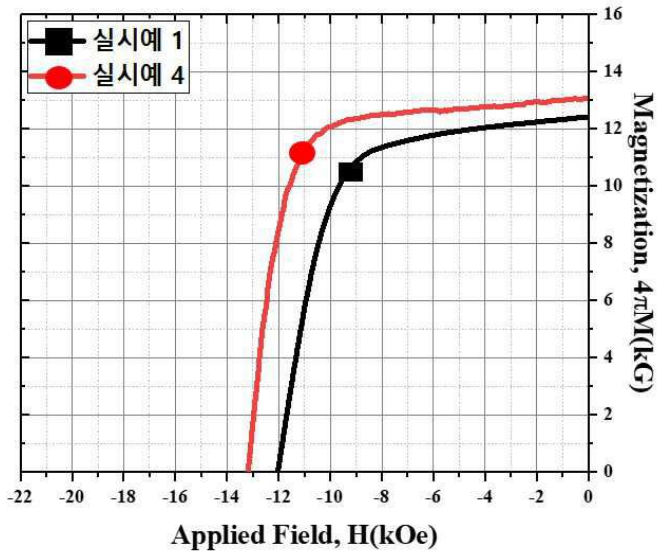
도면12a


Remanence, B_r (kOe)
13.5
13.0
12.5
12.0
11.5
11.0
비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3

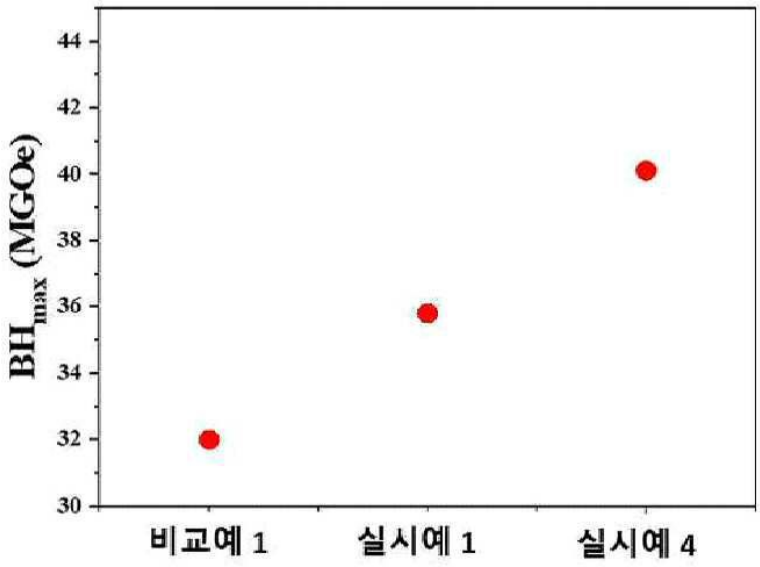
도면12b


BH_{max} (MGOe)
44
42
40
38
36
34
32
30
비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3

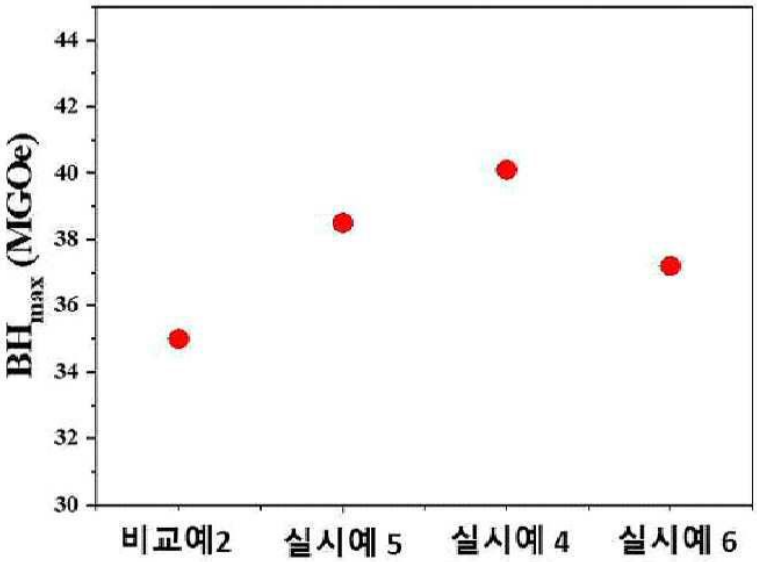
도면13a


실시예 1
실시예 4
Magnetization, 4πM(kG)
Applied Field, H(kOe)
16
14
12
10
8
6
4
2
0
-22
-20
-18
-16
-14
-12
-10
-8
-6
-4
-2
0

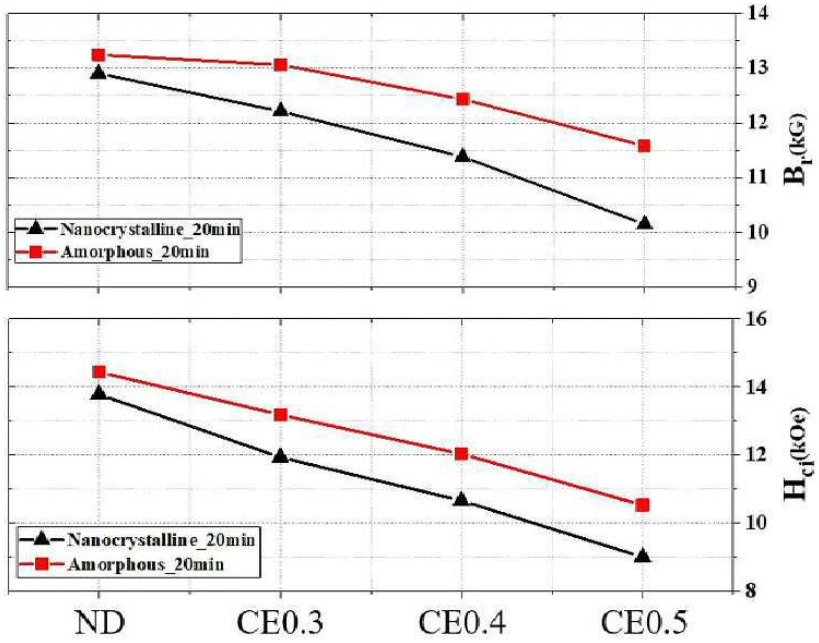
도면13b


BHmax (MGOe)
44
42
40
38
36
34
32
30
비교예 1
실시예 1
실시예 4

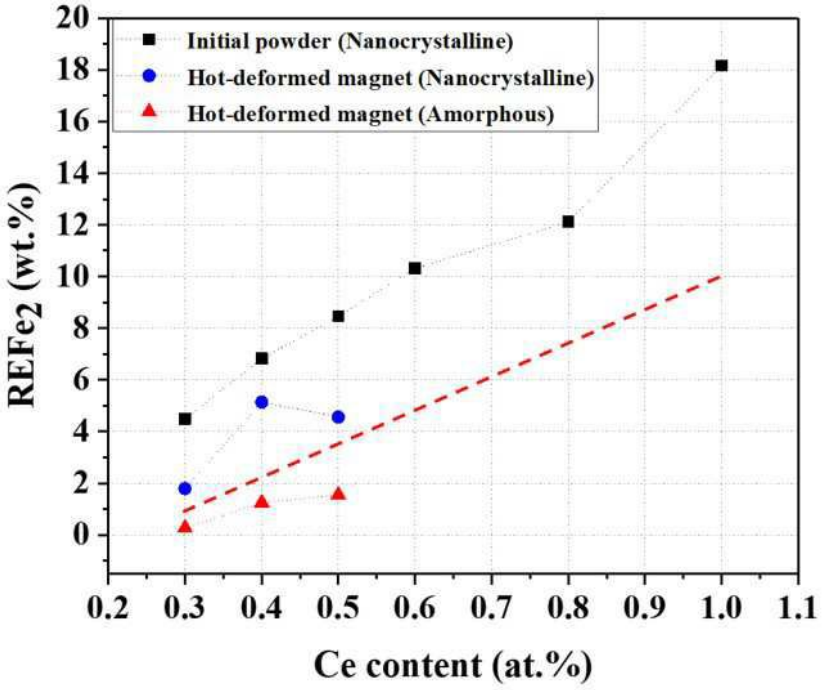
도면14


BH_{max} (MGOe)
44
42
40
38
36
34
32
30
비교예2
실시예 5
실시예 4
실시예 6

도면15


B_r(kG)
14
13
12
11
10
9
Nanocrystalline_20min
Amorphous_20min
H_{cJ}(kOe)
16
14
12
10
8
Nanocrystalline_20min
Amorphous_20min
ND
CE0.3
CE0.4
CE0.5

도면16


Initial powder (Nanocrystalline)
Hot-deformed magnet (Nanocrystalline)
Hot-deformed magnet (Amorphous)
REFe2 (wt.%)
Ce content (at.%)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
1.1