

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
H01F 1/00

(45) 공고일자 1990년08월25일  
(11) 공고번호 90-006194

(21) 출원번호	특1987-0008020	(65) 공개번호	특1988-0002201
(22) 출원일자	1987년07월23일	(43) 공개일자	1988년04월29일
(30) 우선권주장	173200 1986년07월23일	일본(JP)	
(71) 출원인	가부시끼가이샤 도시바 아오이 죠이찌 일본국 가나가와켄 가와사끼시 사이와이구 호리가와 죠오 72번지		
(72) 발명자	아라이 도모히사 일본국 가나가와켄 요코하마시 이소고구 신스기다 쥬오 8, 가부시끼가이샤 도시바 요코하마금속공장내 소리 나오유기 일본국 가나가와켄 요코하마시 이소고구 신스기다 쥬오 8, 가부시끼가이샤 도시바 요코하마금속공장내 사또오 세이키 일본국 가나가와켄 요코하마시 이소고구 신스기다 쥬오 8, 가부시끼가이샤 도시바 요코하마금속공장내 우찌다 노부오 일본국 가나가와켄 요코하마시 이소고구 신스기다 쥬오 8, 가부시끼가이샤 도시바 요코하마금속공장내		
(74) 대리인	김명신, 이완희		

심사관 : 임평섭 (책자공보 제1999호)

(54) 영구 자석 재료 및 그 제조방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

영구 자석 재료 및 그 제조방법

[도면의 간단한 설명]

조성식이  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.70-\beta}\text{Fe}_{0.20}\text{Cu}_{0.07}\text{Zr}_{0.03}\text{B}_{\beta})_{0.8}$  인 시험체에 포함된 B의 양( $\beta$ )의 함수로서 잔류 자속 밀도 Br와 항자력 iHc 곡선을 나타내는 그래프이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 희토류 원소와 Co로 이루어진 금속간 화합물계 영구 자석 재료에 관한 것이며, 특히 소결성을 개선한 희토류 원소와 Co로 이루어진 금속간 화합물계 영구 자석 재료 및 그 제조방법에 관한 것이다.

종래에는 Sm, Ce가 조합된 희토류 원소와 Co 및 Fe, Cu등을 조합하여 된 금속간 화합물계 합금이 잔류 자속 밀도와 보자력(保磁力)이 우수한 영구 자석 재료로서 알려져 있었다.

또한 전술한 원소들 이외에 B 및 Ti, V, Zr등을 첨가하여 보자력을 보다 향상시킨 금속간 화합물계 합금이 알려졌다(일본 특개소 55-115304호 공보).

일본 특개소 56-47540호 공보에는 Ca, S, P, Mg 및 B중에서 선택된 적어도 한 원소와 Zr의 조합으로 만들어진 영구 자석 재료가 기술되어 있다.

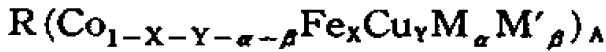
그러나, 이들 영구 자석 재료들은 액상(液相), 고상(高尙)의 공존 영역이 좁고 양호한 자기적 특성을 얻기 위한 소결조건이  $\pm 1^{\circ}\text{C}-2^{\circ}\text{C}$ 의 극히 좁은 온도 범위로 한정된다는 문제점이 있었다.

양호한 자기적 특성을 얻을 수 있는 소결조건이 전술한 좁은 범위를 갖는 영구 자석 재료를 범용의 공업용 생산로로서 생산한다면 공업용 생산로의 노내의 온도 기울기가 심하므로 생산되는 영구 자석 재료의 특성이 불량하고, 수율이 저하되는 문제가 있었다.

본 발명자들은 종래의 전술한 영구 자석 재료가 갖는 난점을 제거하려고 연구를 계속하여서 전술한 종류의 금속간 화합물계 합금으로 된 영구 자석 재료에 미량의 B를 첨가하면 고상, 액상의 공존 영역을 확대시키고 그 소결성을 월등히 향상시킬 수 있다는 것을 발견하였다.

본 발명의 목적은 액상, 고상의 공존 영역을 확대시키고, 양호한 자기적 특성을 얻을 수 있는 소결 조건을 넓힐 수 있는 영구 자석 재료를 제공하는데 있다.

특히, 본 발명의 영구 자석 재료는 다음 식으로 표현되는 조성을 갖는다.



(여기서 X, Y,  $\alpha$ ,  $\beta$  및 A는 각각  $0.01 \leq X \leq 0.02$ ,  $0.02 \leq Y \leq 0.25$ ,  $0.001 \leq \alpha \leq 0.15$ ,  $0.0001 \leq \beta \leq 0.001$ ,  $6.0 \leq A \leq 8.3$ 이며, 첨가된 Fe의 양은 조성물 전체 양에 대하여 15wt% 이하이며, R, M 및 M'는 각각 다음 구성으로 된다. R : 희토류 그룹으로부터 선택된 적어도 한 원소. M : Ti, Zr, Hf, Nb, V 및 Ta로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 한 원소. M' : B 또는 B+Si)

B 또는 B+Si의 양을 효과적으로 선택하여 성분 M'로서 첨가하여 우수한 자기적 특성을 얻을 수 있으며 소결조건을 넓은 범위에서 선택할 수 있게 된다.

본 발명의 특징은 첨부도면으로부터 명확히 알 수 있었다.

특히 첨부도면은 조성식에  $\text{Sm}(\text{Co}_{0.70-\beta}\text{Fe}_{0.20}\text{Cu}_{0.07}\text{Zr}_{0.03}\text{B}_\beta)_{0.8}$  인 시험체에 함유된 붕소(B)의 양( $\beta$ )의 함수로서 잔류 자속 밀도 Br과 항자력 iHc의 곡선을 보여주는 그래프이다.

본 발명에 있어서, 조성식 중에서 X, Y,  $\alpha$ ,  $\beta$  및 A를 전술한 것으로 한정하는 이유는 다음과 같다.

1)  $0.01 \leq X$  ; Fe의 양이 증가하면 잔류 자속 밀도의 향상을 가져온다.

Fe의 양이 전체 조성량의 15wt%를 초과하여 첨가되면 성분 원료의 혼합물을 미세 분쇄시키는 것이 어렵게 된다.

$X < 0.01$ 이면 충분히 높은 잔류 자속 밀도를 얻을 수 없게 된다.

2)  $0.02 \leq Y \leq 0.25$  ; 동의 양(Y)이  $Y < 0.02$ 이면 2상(相)분해 반응이 일어나기가 어렵게 된다.

$Y > 0.25$ 이면 잔류 자속 밀도가 저하하고, 열 안정성이 저하하게 된다.

3)  $0.001 \leq \alpha \leq 0.15$

성분 M은 Ti, Zr, Hf, Nb, V 및 Ta 바람직하기로는 Ti, Zr 및 Hf 가운데에서 선택된 적어도 한 원소이다.

$\alpha < 0.01$ 이면 충분한 항자력을 얻을 수 있고,  $\alpha > 0.15$ 이면 잔류 자속 밀도가 충분치 않게 된다.

4)  $0.0001 \leq \beta \leq 0.001$  ; 성분 M'는 B 또는 B+Si이며, 특히 혼합되는 B의 양은 제조되는 자석의 자기적 특성에 현저한 영향을 미친다.

도면으로부터 Br과 iHc 둘다 B의 양의 미세한 변화에 의해서 크게 변화할 수 있으며, B의 양이 증가함에 따라 Br과 iHc 둘다 감소한다는 것을 알 수 있다.

특히  $\beta$ 의 값이  $1 \times 10^{-3}$ 을 넘어서 증가할 때는 Br과 iHc 둘다 매우 저하하게 된다.

한편, 첨가되는 B의 양이  $1 \times 10^{-4}$  이하로 감소할 때는 소결성이 향상되는 효과가 갑자기 멈춰지게 된다는 것을 실험적으로 알 수 있었다.

5)  $6.0 \leq A \leq 8.3$

$A < 6.0$ 이면 충분한 Br을 얻을 수 없고,  $A > 8.3$ 이면 영구 자석에 대하여 바람직스럽지 못한 성분인 덴드라이트(dendrite)가 발생하게 된다.

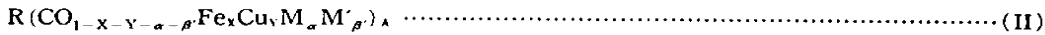
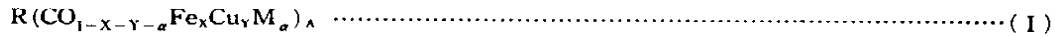
전술한 화학식에 표시된 비율로 성분 원료인 금속 원소들을 만들어 불활성 분위기에서 원료를 용해시키고 주조하여 잉곳(ingot)을 만들고, 본 잉곳을 거친 입자가 되게 분쇄한 후에 직경  $10\mu\text{m}$  이상 되지 않는 미세 분말로 미분쇄시키고 미분쇄된 혼합물 덩어리를 자장중에서 배향시키고 배향된 혼합

물 덩어리를 성형체로 압축 성형시키고 1180℃-1230℃에서 3-6시간 동안 불활성 분위기에서 소결시키고 그 위에 1150℃-1210℃에서 3-12시간 동안 용체화 처리(solution treatment)시키고 계속해서 얻어진 성형체를 700-900℃에서 4-12시간 동안 유지시키고 제어된 냉각하의 로내에서 에이징(aging)시킴으로서 본 발명의 영구 자석을 제조한다.

본 발명에 따른 영구 자석은 전술한 소결단계에서 성형체를 용해로 잃는 온도(제품이 그 액상의 양이 소결단계에서 수준보다 높게 되어서 얻어진 형태를 유지할 수 없는 온도)보다 10℃-20℃ 낮은 온도에서 소결하여도 양호한 자기적 특성을 얻을 수 있는 그런 것이다.

그러므로, 온도 조절 범위가 넓은 공업용 생산로에서도 잘 균형잡힌 특성을 지닌 영구 자석을 제조할 수 있다.

또한, 본 발명의 영구 자석 재료는 다음 조정식(I) (II)을 갖는 합금 분말들을 정해진 비율로 혼합하여 :



얻어진 혼합물을 자장내에서 소정의 형상으로 성형한 후에 용점을 넘지 않는 온도에서 얻어진 성형체를 열처리하여 제조할 수 있다.

식(I)로 표현되는 합금 분말과 식(II)로 표현되는 합금 분말의 비율은 1 : 1-1000 : 1의 범위가 적당하다.

모든 성분원료를 동시에 혼합하지 않고 다른 성분원료를 용해시키는 동안 소정의 비율로 B를 첨가하면 전술한 것과 같은 효과를 얻을 수 있다.

본 발명의 영구 자석 재료에 있어서, B를 미량 첨가하면 입계(grain boundaries)의 용점을 현저히 낮출 수 있고, 또한 첨가된 B는 모상(母相)에 대한 고용량이 적고, 이 때문에 입계로 편석(偏析)되어 영구 자석의 자기적 특성상에 미치는 영향이 아주 적다.

이하에서 본 발명의 실시예를 설명할 것이다.

[실시예 1]



상기 조정식을 가지도록 용해상태의 원료를 적절히 배합하여 고주파 로내에서 용해 주조한 후에 쇼오 분쇄기(jaw crusher)로 거칠게 분쇄하고 제트 밀(jet mill)로 미분쇄하여 입자지름이 3-10μm인 혼합분말을 얻었다.

이 혼합분말을 10K0e의 자장중에서 40mm×40mm×10mm의 직방체 상이 되게 2tons/cm<sup>2</sup>으로 프레스 성형한 후에 공업용 생산로내에서 1150℃-1180℃에서 3-6시간 동안 가열하여 소결시키고, 1120℃-1150℃에서 3-12시간 동안 용체화 처리를 행했으며 계속하여 700℃-900℃에서 4-12시간 동안 에이징(aging)을 행한 후에 노내에서 제어하여 냉각시켜서 소기의 영구 자석 재료를 얻었다.

또한, 비교예로서 B를 제외한 상기 성분들로 구성된 용해 재료를 사용하는 것외에는 실시예 1의 과정과 같이 영구 자석 재료를 제조하였다.

이 경우에 소결공정을 용해에 의해 손실된 온도보다 2℃ 낮은 온도에서 ±1℃내의 정확히 제어된 온도로 실시하여야만 소기의 특성을 가진 영구 자석 재료를 얻을 수 있다.

소결공정을 공업용 생산로내에서 실시할 때 소결위치에 의해 제품의 자기적 특성이 분산된다.

실시예 1의 제품과 비교예의 제품의 자기적 특성을 표에 나타냈다.

[표]

소결온도(용해에 의해 손실된 온도를 기준으로)	실시예 1			비교예		
	B 첨가품 (β=0.00018)			B 무첨가품		
	Br(gauss)	(BH)max (MGOe)	iHc(Oe)	Br(gauss)	(BH)max (MGOe)	iHc(Oe)
-2℃	9,900	23.8	10,800	9,900	24.1	11,400
-5℃	9,900	24.1	11,500	9,800	23.2	13,600
-10℃	9,900	25.0	13,000	9,100	20.7	13,600
-20℃	9,850	24.3	13,500	8,300	14.2	10,200
-30℃	9,800	23.9	13,500	7,500	10.5	9,800

[실시예 2]

실시예 1과 동일한 방법으로 제조된 입자직경이

### 3-10 $\mu$ m인 Sm(Co<sub>0.71</sub>Fe<sub>0.14</sub>Cu<sub>0.13</sub>Ti<sub>0.02</sub>)<sub>8.99</sub> (I') 합금 분말과

(Sm<sub>0.60</sub>Ce<sub>0.40</sub>)(Co<sub>0.72-0.072</sub>Fe<sub>0.20</sub>Cu<sub>0.04</sub>Zr<sub>0.02</sub>B<sub>0.072</sub>)<sub>7.45</sub> (II') 합금 분말을 400 : 1의 비율로 혼합하여 얻어진 혼합분말을 동일 조건에서 성형한 후 실시예 1과 같은 조건하의 공업용 생산로내에서 소결용체화 처리하고 에이징 시켰다.

얻어진 영구 자석 재료는 용해에 의해서 손실되는 온도보다 10°C-40°C 낮은 온도 영역에서 소결하더라도 양호한 자기적 특성을 얻을 수 있으며, 본 발명에서 목적으로 하는 조성인 단일 합금 분말을 사용한 경우와 동등한 자기적 특성이 얻어졌다.

[실시예 3]

실시예 1과 동일한 방법으로 제조된 입자직경이 3-10 $\mu$ m인

### Sm(Co<sub>0.71</sub>Fe<sub>0.14</sub>Cu<sub>0.13</sub>Ti<sub>0.02</sub>)<sub>8.99</sub> (I'') 합금 분말과 Sm(Co<sub>0.71-0.072</sub>Fe<sub>0.14</sub>Cu<sub>0.13</sub>Ti<sub>0.02</sub>B<sub>0.072</sub>)<sub>8.99</sub> (II'')

합금 분말을 400 : 1의 비율로 혼합하여 얻어진 혼합분말을 실시예 1과 같은 조건하에서 성형후 공업용 생산로내에서 1170°C-1190°C로 소결시키고, 1150°C-1170°C에서 용체화 처리한 후에 500°C-600°C에서 냉각시키고 에이징 처리시켰다.

얻어진 영구 자석 재료는 붕소(B)를 포함하지 않는 조성(I'')의 합금의 적절한 온도보다 0-20°C 낮은 온도 범위에서 소결하더라도 양호한 자기적 특성을 얻을 수 있으며, 본 발명에서 목적으로 하는 조성인 단일 합금 분말을 사용한 경우와 동등한 자기적 특성이 얻어졌다.

이상의 실시예에서는 M' 원소로서 B를 사용한 경우에 대하여 설명하였지만 본 발명은 이러한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

B 대신 B+Si를 사용하는 경우에도 전술한 것과 동등한 효과를 얻을 수 있으며, 또한 실시예에서 사용하고 있지 않는 M 원소를 사용할 경우에도 동등한 효과를 얻을 수 있다.

본 발명의 영구 자석 재료는 미량의 B의 첨가로 소결성이 현저하게 개선되어 공업용 생산로에서 성형된 소결체에 대한 생산성 및 수율(yield)을 크게 향상시킬 수 있는 것이다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

조성식  $R(Co_{1-x-y-z-\beta}Fe_xCu_rM_\alpha M'_\beta)_A$  (여기서,  $0.01 \leq x, 0.02 \leq y \leq 0.25, 0.001 \leq \alpha \leq 0.15, 0.0001 \leq \beta \leq 0.001$  및  $6.0 \leq A \leq 8.30$ 이며, 첨가되는 Fe의 양은 전체 조성량에 대해 15wt% 이하이며, R은 희토류 원소 그룹으로부터 선택된 적어도 한 원소, M은 Ti, Zr, Hf, Nb, V 및 Ta로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 한 원소 및 M'는 B 또는 B+Si이다)으로 표시되는 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 영구 자석 재료.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, Sm 및/또는 Ce 원소의 양이 성분 R의 총량을 기준으로 적어도 80wt%인 것을 특징으로 하는 영구 자석 재료.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, M 원소는 Ti, Zr 및 Hf중에서 선택된 적어도 한 원소인 것을 특징으로 하는 영구 자석 재료.

#### 청구항 4

다음 조성식으로 된 성분 원료로서 적절히 금속 원소들을 배합하고 :

조성식  $R(Co_{1-x-y-z-\beta}Fe_xCu_rM_\alpha M'_\beta)_A$  (여기서,  $0.01 \leq x, 0.02 \leq y \leq 0.25, 0.001 \leq \alpha \leq 0.15, 0.0001 \leq \beta \leq 0.001$  및  $6.0 \leq A \leq 8.30$ 이며, 첨가되는 Fe의 양은 전체 조성량에 대해 15wt% 이하이며, R은 희토류 원소 그룹으로부터 선택된 적어도 한 원소, M은 Ti, Zr, Hf, Nb, V 및 Ta로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 한 원소 및 M'는 B 또는 B+Si이다)에서 얻어진 혼합물을 불활성 분위기에서 용해 주조하여 잉곳(ingot)으로 만들어 거친 입자로 거칠게 분쇄하고, 거친 입자들을 직경이 10 $\mu$ m보다 크지 않은 미세입자로 미분쇄하고, 미분쇄된 혼합물 덩어리를 자장내에서 배향시킨 후 배향된 혼합물 덩어리를 압축 성형하여 성형체를 얻어서 얻어진 성형체를 불활성 분위기에서 1150°C-1230°C에서 3-6시간 동안 소결하고, 소결된 성형체를 1120°C-1210°C에서 3-12시간 동안 용체화 처리한 후에 얻어진 성형체를 750-850°C에서 4-12시간 동안 유지한 다음 냉각시켜서 에이징하는 것을 특징으로 하는 영구 자석 재료의 제조방법.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 성분 Sm 및/또는 Ce의 양이 성분 R의 총량을 기준으로 적어도 80wt%인 것을 특징으로 하는 영구 자석 재료의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서, M 원소는 Ti, Zr 및 Hf중에서 선택된 적어도 한 원소인 것을 특징으로 하는 영구 자석 재료의 제조방법.

청구항 7

조성식  $R(Co_{1-x-y-\alpha}Fe_xCu_yM_\alpha)_A$  으로 표현되는 조성으로 된 합금 분말과 조성식

$R(Co_{1-x-y-\alpha-\beta}Fe_xCu_yM_\alpha M'_\beta)_A$  으로 표현되는 조성으로 된 합금 분말을 1 : 1-1000 : 1의 비

율로 혼합하여 조성식  $R(Co_{1-x-y-\alpha-\beta}Fe_xCu_yM_\alpha M'_\beta)_A$  으로 표현되는 조성을 가진 혼합물을 제

조하고, (여기서  $0.01 \leq x \leq 0.02$ ,  $0.02 \leq y \leq 0.25$ ,  $0.001 \leq \alpha \leq 0.15$ ,  $0.0001 \leq \beta \leq 0.001$ ,

$6.0 \leq A \leq 8.3$  및  $2\beta \leq \beta'$ 이며 첨가된 Fe의 양은 조성물 전체 조성량을 기준으로 15wt% 이하이어야 하며, R은 희토류 그룹으로부터 선택된 적어도 한 원소, M은 Ti, AZr, Hf, Nb, V 및 Ta로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 한 원소 및 M'는 B 또는 B+Si이다) 압력하의 자장에서 혼합물을 성형하여 성형체를 얻어서 용해에 의해 손실되는 온도(액상의 양이 소결단계의 수준보다 높게 되어서 성형체가 그 형태를 유지할 수 없는 온도)보다 0°C-40°C 낮은 온도에서 소결하는 단계들로 이루어지는 것을 특징으로 하는 영구 자석 재료의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, Sm 및/또는 Ce의 양이 성분 R의 총량을 기준으로 적어도 80%인 것을 특징으로 하는 영구 자석 재료의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서, M 원소는 Ti, Zr 및 Hf중에서 선택된 적어도 한 원소인 것을 특징으로 하는 영구 자석 재료의 제조방법.

도면

도면1

