

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
H01F 7/00

(45) 공고일자 1999년06월 15일

(11) 등록번호 10-0202161

(24) 등록일자 1999년03월 18일

(21) 출원번호	10-1995-0034256	(65) 공개번호	특 1996-0015612
(22) 출원일자	1995년 10월 06일	(43) 공개일자	1996년 05월 22일
(30) 우선권 주장	94-270618 1994년 10월 07일 일본 (JP)		
	94-270619 1994년 10월 07일 일본 (JP)		
	94-331698 1994년 12월 09일 일본 (JP)		
	94-331699 1994년 12월 09일 일본 (JP)		
(73) 특허권자	스미토모 도큐슈 긴조쿠 가부시카가이사	오카모토 유지	
	일본 오사카후 오사카시 줌오쿠 기타하마 4-7-19		
(72) 발명자	가네코 유지		
	일본국 교토후 우지시 고하타 오쿠라야마 39-207		
	이시가키 나오유키		
	일본국 시가켄 오츠시 이나즈 3조메 10-9		
(74) 대리인	나영환, 이상섭		

심사관 : 조형희

(54) 희토류 원소-철-붕소 영구자석의 제조방법

요약

본 발명은 잉곳 연마, Ca 환원 확산 또는 스트립 주조중에 의해 수득한 미세 분말을 사용하여 탁월한 압축 충전특성, 고도의 결정 자기 방향의 배열 및 59.5 이상인 (BH)<sub>max</sub>(MG0e)값인 A와 iHc (k0e)값인 B의 합, A+B를 갖는 고성능 R-Fe-B 영구 자석의 제조 방법에 관한 것이다. 본원에서는 소정의 조성을 갖는 주조 또는 연마된 합금을 기계적 분쇄 또는 H<sub>2</sub> 흡착 및 분해법에 의해 조립질로 분쇄한 후, 기계적 분쇄 또는 제트 밀에 의해 미세하게 분쇄하여 평균 입자 크기가 1.0 내지 10  $\mu\text{m}$  인 R-Fe-B 미세 분말을 수득한다. 그 후, 그 분말을 1.4 내지 3.5 g/cm<sup>3</sup>의 충전 밀도로 주형내에 충전시키고 자기화 방향으로 반복하여 역전시키기 위해 10 k0e보다 큰 세기의 펄스 자기장을 걸어 주고 마지막으로 정류 자기장에서 저온으로 등압 압축을 수행한다.

명세서

[발명의 명칭]

희토류 원소-철-붕소(R-Re-B) 영구 자석의 제조 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 결정 배향이 우수한 고성능 R-Fe-B 영구 자석의 제조 방법에 관한 것으로서, 잉곳(ingot) 분쇄법, Ca 환원 확산법 또는 스트립 주조법에 의해 얻은 소정의 조성을 갖는 주조되고 분쇄된 합금을 조립질로, 이어서 미세 분말로 분쇄한 후, 특징의 충전 밀도로 금형내에 충전하여, 순간적인 펄스 자기장을 반복 적용시킴으로써 자성 분말을 그 분말의 자기 배향을 역전시키도록 배열시킨 후에, 저온 등압으로 압축하고, 소결 및 숙성시키는 단계를 포함하는 제조 방법을 제공한다. 특히 본 발명은 미세 분말로 분쇄하기 전에 조립질의 분말과 윤활제를 배합시키고 등압 저온 압축을 정류 자기장에서 수행함으로써, 배향이 우수하고 iGc가 10 k0e보다 크며, 자석 특성중 하나인 최대 에너지 생산량 (BH)<sub>max</sub>(MG0e)값 A와 보자력 iHc(k0e) 값 B의 합계 A+B가 59.5 이상인 자기 특성을 갖는 고성능 R-Fe-B 영구 자석을 제조하는 방법에 관한 것이다.

통상, 조성에 있어서 주요 상 및 ROI 농후한 상으로서 삼원의 정방형 화합물을 포함하는 고성능 영구 자석으로 사용되는 전형적인 R-Fe-B 영구자석(일본 특허 공개 소 59-46008호, 미국 특허 제4,77,723호)인 경우에 우수한 자기 특성을 얻을 수 있으며, 다양한 조성의 R-Fe-B 영구 자석은 그들의 다양한 자기 특성들을 사용하는 범용 가전제품으로부터 컴퓨터 주변 기기들에 이르는 광범위한 제품에 사용되고 있다.

그러나, 전기 장치의 소형화 및 고성능이 요구되는 실정에서 고성능이면서도 더욱 저렴한 R-Fe-B 영구 자석에 대한 연구에 집중하게 되었다.

일반적으로, R-Fe-B 희토류 자석은 대개 다음의 방법 1)~3) 또는 방법 a)~c)에 의해 제조된다.

1) 원료로서, 희토류 금속, 전해철, 철붕소 합금 및 추가로 전해 Co를 유도용융시킴으로써 주조 합금을 제조한다.

2) H<sub>2</sub> 흡수 및 분해에 의해 상기 주조 합금으로부터 조립질의 분말을 형성시킨 후, 불 밀 또는 마세기

(attrition mill)를 사용하여 습식 분쇄하거나, 또는 비활성 기체를 사용하여 제트 밀로 분쇄시킴으로써

1.0  $\mu\text{m}$  내지 10  $\mu\text{m}$ 의 미세 분말을 형성시킨다(일본 특허 공개 소60-63304호 및 소63-33505호).

3) 상기 미세 분말을 압축하고, 소결하고 숙성시킨다.

a) 원료를 사용하여, 소정의 조성을 갖는 혼합 산화물 또는 합금 분말을 1종 이상의 희토류 산화물, 철 분말 및 순수한 붕소 분말, 철붕소 분말 또는 붕소 산화물 중 1종 이상으로부터 배합하거나, 또는 이 성분들을 사용하여 원료를 구성한다. 이 물질을 금속 Ca 및  $\text{CaCl}_2$ 와 혼합하고 비활성 대기 중에서 환원 확산 반응을 수행한다. 얻은 반응 생성물을 슬러리로 만들고 부산물인 CaO와  $\text{CaCl}_2$  플렉스를 세척 처리에 의해 제거한다.

b) 형성된 생성물을 볼 밀 또는 마세기에서 습식 분쇄하거나 또는 제트 밀에서 건식 분쇄하여 1.0  $\mu\text{m}$  내지 10  $\mu\text{m}$ 의 미세 분말을 생성시킨다.

c) 상기 미세 분말을 압축하고, 소결하고 숙성시킨다.

또한, 잉곳 분쇄 방법에 의해 형성되는 불가피한 흠결과 조립화,  $\alpha$ -Fe 잔류 및 R-Fe-B 합금 분말 결정체의 분리를 막기 위한 제조 방법(일본 특허 공개 소63-317643호), 즉 잉곳을 미분쇄하여 얻은 분쇄된 합금을 기계적으로 분쇄하여 조립질의 분말을 만든 후, 기계적으로 분쇄하거나 또는 제트 밀에서 분쇄하고, R-Fe-B 용융 합금을 이중 롤러법을 사용하여 특정한 두께의 주조 합금으로 성형한다. 이어서, 통상적인 금속학적 방법에 따라 상기 주조 합금을 스탬프 밀 또는 조오(jaw) 분쇄기에 의해 조립질 분말로 분쇄한

후, 디스크 밀, 볼밀, 마세기 또는 제트 밀에 의해 평균 입도가 3-5  $\mu\text{m}$ 인 미세 분말로 분쇄하고, 마지막으로 자기장에서 압축하고 소결하여 숙성시킨다.

그러나, 상기 방법을 사용하면 잉곳을 금형내에서 주조하는 종래의 잉곳 분쇄법에 비해 분쇄 효율을 급상승시킬 수 없으며, 또한 미세 분말로 분쇄하는 동안 입자 표면 뿐만 아니라 입자 부피도 분쇄되기 때문에 자기 특성 면에서 현저한 향상을 달성할 수 없다. 또한, R이 농후한 상은 산화에 대해 안정한  $\text{RH}_2$ 를 형성하지 않으므로 R 농후 상의 미세 표면적이 크면 항산화 특성을 열화시키는 결과를 초래한다. 따라서 가공 도중 산화 반응이 일어나므로 우수한 자기 특성을 얻을 수 없다.

R-Fe-B 영구 자석이 생산에 있어서 경제적인 효율을 증대시키기 위해서는 고성능 영구 자석의 원료 물질을 효율적으로 제조하는 것이 요망된다. 따라서, 유사한 이론적인 특성을 얻기 위해 제조 조건을 개선시킬 필요가 있다.

효율적인 미분쇄에 의해 우수한 항산화 특성을 가진 자석 결정의 섬도에 기인하여 우수한 iHc를 얻을 수

있고,  $(\text{BH})_{\text{max}}(\text{MGoe})$  값인 A와  $i\text{Hc}(\text{kOe})$  값인 B의 합이,  $A+B \geq 59$ 가 되도록 각 결정체의 자기화 방향을 고도로 배향시킬 수 있도록 고효율의 R-Fe-B 영구 자석의 제조 방법을 제공하기 위해, 본 발명자들은 고성능 R-Fe-B 영구 자석의 제조 방법(일본 특허 공개 평5-192886호)을 제안하였다. 이 방법에 의하면 스트립 주조법에 의해 얻은 특정 두께의 R-Fe-B형의 주조합금을  $\text{H}_2$  흡수 붕괴법에 의해 조립질로 분쇄한 후 비활성 대기중에서 제트 밀에 의해 분쇄하고, 이렇게 하여 얻은 수득한 미세 분말을 특정한 충전 밀도로 금형내에 충전한 후 특정 방향으로 펄스 자기장을 적용하여 배향시킨 직후, 성형하고, 소결하여 숙성 처리한다.

그러나, R-Fe-B 영구 자석의 성능을 향상시키고자, 금형내 충전 특성 및 배향 정도를 개선하기 위해서, 예컨대, 상기 방법에 의해 얻은 미세 분말을 압축 성형하기 전에 윤활제와 배합하는 경우, 미세 분말 표면을 윤활제로 균일하게 피복하는 것은 극히 곤란하며, 또한 가공하는 동안 중량 변화 및 균열을 일으킨다는 문제점이 있다.

전술한 R-Fe-B 영구 자석을 제조하는 데 관련된 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 고성능 영구 자석의 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 방법에 의하면 분쇄법, Ca 환원 확산법 또는 스트립 주조법과 같은 전술한 방법 중 어느 하나에 의해 미세 분말을 얻으며, 본 발명에 의해 얻은 자석은 예외적인 압축 충전 특성을 갖고, 각 결정은 고도로 배향된 자기화 방향을 가지며,  $(\text{BH})_{\text{max}}(\text{MGoe})$ 의 값인 A와  $i\text{Hc}(\text{kOe})$ 의 값인 B의 합계  $A+B \geq 59.5$ 이다.

이를 달성하기 위해서, 분쇄, 충전, 성형 및 자기 배향법을 다양하게 연구한 결과, 본 발명자들은 고성능 영구 자석을 제조하게 되었다. 본 발명에 의하면, 분쇄된 합금, 주조 합금 또는 원료 분말로부터 기계적 분쇄 또는  $\text{H}_2$  흡수 붕괴법에 의해 조립질 분말을 얻고, 기계적 분쇄 또는 제트 밀에 의해 얻은 평균 입도

가 1.0  $\mu\text{m}$ ~10  $\mu\text{m}$ 인 미세 분말을 1.4~3.5 g/ $\text{cm}^3$ 의 충전 밀도로 금형내에 충전한다. 자기장 강도가 10 kOe 이상인 펄스 자기장을 적용하여 반복적으로 자기화 방향을 역전시킨 후, 정류 자기장에서 저온 등압으로 압축을 수행하여 우수한 배향도, 10kOe 이상의 iHc 및 자기 특성이 최대 에너지 생산량 값 A인  $(\text{BH})_{\text{max}}(\text{MGoe})$ 와 보자력  $i\text{Hc}(\text{kOe})$ 의 값 B의 합계  $A+B \geq 59.5$ 인 고성능 영구 자석을 얻는다.

본 발명은 잉곳 분쇄법, Ca 환원 확산법 또는 스트립 주조법에 의해 얻은 주조 합금 또는 분쇄된 합금을 기계적 분쇄 또는  $\text{H}_2$  흡수 붕괴법에 의해 조립질로 분쇄하고 이 조립질의 분말 또는 원료 분말을 고체형 또는 액체형 윤활제와 배합시킨 후, 제트 밀에 의해 미세하게 분쇄함으로써 합금 잉곳을 구성하는 주요 결정체의 입도를 감소시키는 동시에 우수한 유동성과 균일한 입자 분포를 갖는 분말의 제조를 가능하게 한다. 본 발명에서는 R이 농후한 상이 미세하게 분포되고  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상의 크기가 감소되며 이 상이  $\text{H}_2$  제거 처

리에 안정화되어 있는 합금 분말을 미세하게 분쇄하고, 이렇게 해서 얻은 분말을 특정한 윤활제와 배합시킴으로써 미분쇄 효율이 약 2배 증가하기 때문에 제조 효율이 크게 향상된다. 본 발명에 의하면 상기 미세 분말을 금형내에 충전하고, 반복적으로 역전하는 펄스 자기장을 적용하여 분말 결정체를 배향시킨 후, 저온 등압으로 압축, 특히 정류 자기장에서 저온 등압으로 압축을 수행하고, 성형하여 소결시킴으로써, 개선된 충전 특성 및 자기 아뿐만 아니라 개된 자기 합금의 Br, (BH)<sub>max</sub> 및 특히 iHc와 같은 자기 특성을 갖는 R-Fe-B 영구 자석을 제조할 수 있다.

본 발명에 사용되는 주조 합금은 단일 롤러 또는 이중 롤러를 사용하는 스트립 주조법에 의해 제조된다. 얻어진 주조 합금은 두께가 0.03mm~10mm인 박판으로서, 판 두께에 따라 단일 롤러 또는 이중 롤러를 사용한다. 두꺼운 판에는 이중 롤러가 적합한 반면 얇은 판에는 단일 롤러가 적합하다.

판 두께는 다음과 같은 이유 때문에 0.03mm~10 mm로 제한된다. 0.03 mm 이하의 두께에 있어서는, 급냉 효과가 크므로 3  $\mu$ m 보다 작은 결정체가 형성되며, 이러한 결정체는 분말이 될 때 쉽게 산화되어 자기 특성의 저하를 초래한다. 두께가 10 mm를 넘을 경우에는 냉각 속도가 느리고  $\alpha$ -Fe는 쉽게 결정화되어 결정체 크기가 커져서 Nd가 농후한 상의 분리가 일어나므로 자기 특성의 저하를 초래한다.

본 발명의 스트립 주조법에 의해 얻은 특정한 조성을 갖는 R-Fe-B 합금의 횡단면 구조는 통상의 주조법에 의해 얻은 잉곳내 결정 크기의 1/10 이하인 주요상 R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 결정을 갖는다. 예를 들면, 1.0  $\mu$ m~50  $\mu$ m의 단축 길이 및 5  $\mu$ m~200  $\mu$ m의 장축 길이를 갖는 미세 결정이 얻어지며, 이 주요 상 결정을 둘러싼 ROI 농후한 상도 미세하게 분포되고, 그 상은 국소적인 분리 영역을 갖더라도 그 크기가 20  $\mu$ m 이하이다.

본 발명에 있어서 조립질로 분쇄하기 위한 H<sub>2</sub> 흡수 처리에 있어서는, 상기 주조 합금을 밀폐 용기에 넣고 충분한 진공을 발생시킨 후, 200 torr~50 kg/cm<sup>2</sup>의 H<sub>2</sub> 기체 압력을 공급하여 H<sub>2</sub>를 주조 합금내로 흡수시킨다.

H<sub>2</sub> 흡수 반응은 발열 반응이므로 용기 외부 주위의 냉각관은 냉각수를 공급하여 용기내 온도 상승을 막으며, H<sub>2</sub> 기체를 소정 시간 동안 소정 압력하에 공급함으로써 H<sub>2</sub> 기체를 흡수시키고 상기 주조 합금을 자발적으로 분해시켜 분말을 형성시킬 것이다. 또한, 상기 분말화된 합금을 냉각시킨 후, H<sub>2</sub> 제거 처리를 진공에서 수행한다.

상기 방법에 의해 얻은 합금 분말 입자내에는 미세한 균열이 존재하기 때문에 입자를 볼 밀 또는 제트 밀에 의해 단시간내에 미세하게 분쇄하여 1  $\mu$ m~10  $\mu$ m의 소정 크기를 갖는 합금 분말을 얻을 수 있다.

본 발명에 있어서, 먼저 상기 처리 용기내에는 공기 대신 비활성 기체를 주입할 수 있으며, 이어서 그 비활성 기체를 H<sub>2</sub> 기체로 대체할 수 있다.

분쇄된 잉곳의 크기가 작을수록 H<sub>2</sub> 분쇄에 대해 요구되는 압력은 작아지며 감압하에서 미분쇄 잉곳은 H<sub>2</sub>를 흡수하여 분말화될 것이다. H<sub>2</sub> 압력이 대기압보다 크면, 쉽게 분말화될 것이다. 그러나, 200 Torr 이하의

압력에서는, 분말화 특성은 불량해지며, 50 kg/cm<sup>2</sup> 이상일 경우, 비록 이 압력이 H<sub>2</sub> 흡수에 기인한 분말화의 최적점이라 할지라도 장비 및 생산의 안전성 측면에서 볼 때 바람직하지 못하다. 그러므로 H<sub>2</sub> 기체

압력은 200 Torr~50kg/cm<sup>2</sup> 범위로 선택되며 대량 생산을 위해서는 2 kg/cm<sup>2</sup>~10 kg/cm<sup>2</sup>이 바람직하다.

본 발명에서, H<sub>2</sub> 흡수에 의한 분말화에 사용되는 처리 시간은 상기 밀폐 용기의 크기, 분쇄된 잉곳의 크기 및 H<sub>2</sub> 기체 압력에 따라 달라지지만, 5분 이상이 소요될 것이다.

H<sub>2</sub> 흡수에 의해 분말화된 합금 분말을 냉각시킨후 제1 H<sub>2</sub> 기체 제거 처리를 진공하에 수행한다. 이어서,

분말화된 합금을 진공 또는 아르곤 대기중에서 0.5 시간 이상의 기간 동안 100  $^{\circ}$ C~750  $^{\circ}$ C로 가열함으로써 제2 H<sub>2</sub> 기체 제거 처리를 수행한다. 이 처리는 상기 분말화된 합금으로부터 H<sub>2</sub>를 완전히 제거하고, 장기간 저장하는 동안 분말 또는 압축 성형된 생성물의 산화를 방지하므로 영구 자석의 자기 특성이 저하되는 것을 막는다.

본 발명의 수소 제거 처리에 있어서, 100  $^{\circ}$ C 이상으로 가열하면 예외적인 수소 제거 결과를 산출하므로, 진공중의 제1수소 제거 처리를 생략할 수 있고, 대신 에 진공중 또는 아르곤 대기하에서 한번의 수소 제거 처리를 수행하여 미분쇄된 분말을 직접 100  $^{\circ}$ C 이상으로 가열할 수 있다.

그러므로, H<sub>2</sub> 흡수 용기내에서 H<sub>2</sub> 흡수/미분쇄 반응이 일어난 후, 미분쇄 분말을 동일 용기의 대기 내에서

100  $^{\circ}$ C 이상으로 가열하여 상기 수소 제거 처리를 수행할 수 있다. 별법으로서, 진공중에서 수소 제거 처리를 수행한 후 상기 처리 용기로부터 미분쇄 분말을 제거하고, 그것을 미세하게 분쇄하고, 이어서 다시 처리 용기내에서 100  $^{\circ}$ C 이상으로 가열하는 수소 제거 처리를 수행한다.

상기 수소 제거 처리의 가열 온도에 관하여, 100℃ 이하의 온도는 대량 생산에 적합하지 않다. 왜냐하면 미분쇄된 합금 분말내의  $H_2$ 가 제거되더라도 이것을 달성하기 위해서는 장시간이 소요되기 때문이다. 또한, 750℃ 이상의 온도에서는 액체 상이 나타나므로 이것이 분말을 고화시켜서 미세한 분쇄를 어렵게 만든다. 이러한 결과는 압축시 성형 특성을 악화시키므로 소결된 자석의 제조에 바람직하지 않다.

그러므로 소결된 자석의 소결 특성을 고려할 때, 수소 제거 처리를 위한 온도는 200℃~600℃ 범위이다. 또한, 0.5시간 이상의 처리 시간이 소요되며 이는 처리하고자 하는 양에 따라 변화한다.

상기  $H_2$  흡수 및 분해 반응에 의해 얻은 미분쇄된 분말의 추가 수소 제거 처리는 평균 입도가 10  $\mu m$ ~50  $\mu m$ 인 조립질의 분말을 생성한다. 이어서 0.02~5 중량%의 윤활제에 혼합한 후, 제트 밀에 의해 합금 결정체의 크기를 감소시켜서 평균 입도가 1~10  $\mu m$ 이고 우수한 유동성을 갖는 미세 분말을 생성한다.

그러므로, 소정의 조성을 갖는 조립질의 분말과 예정된 액체 또는 고체 윤활제를 혼합하고 그것을 제트 밀에서 분쇄함으로써, 미세하게 분쇄시킨 후 미세 분말의 표면은 윤활제로 균일하게 피복될 것이며, 이는 분쇄 효율과 압축 충전 특성을 모두 개선시킨다. 또한, 이로써 종래의 압축 성형시에 나타나는 균열 및 종량 변화를 막고, 우수한 배향도를 갖는 자석을 얻을 수 있다.

본 발명에 있어서, 미세 분쇄 단계전에 첨가되는 액체 윤활제로는 1종 이상의 포화 또는 불포화 지방산 에스테르 및 봉산 에스테르와 같은 산을 선택할 수 있으며 이는 석유계 또는 알코올계 용매중에 분산된다.

상기 액체 윤활제 중 지방산 에스테르의 양은 5~50 중량%인 것이 바람직하다.

포화 지방산 에스테르는 일반식  $RCOOR'$  (여기서,  $R=C_nH_{2n+2}$  (알칸)임)로 표시될 수 있고, 불포화 지방산 에스테르 일반식  $RCOOR'$  (여기서,  $R=C_nH_{2n}$  (알켄) 또는  $R=C_nH_{2n-2}$  (알킨)임)로 표시될 수 있다.

고체 윤활제로는, 아연 스테아레이트, 구리 스테아레이트, 알루미늄 스테아레이트 또는 에틸렌-비닐아미도 중 1종 이상을 사용할 수 있다. 고체 윤활제의 평균 입도가 1  $\mu m$  이하이면 제조하기가 곤란하며, 50  $\mu m$  이상이면 조립질 분말과 윤활제를 균일하게 혼합하기가 곤란하다. 그러므로, 평균 입도는 1  $\mu m$ ~50  $\mu m$ 인 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서 첨가되는 액체 또는 고체 윤활제의 양이 0.02 중량% 이하일 때는 분말 입자의 균일한 피복면에서 불충분하므로 압축 충전 특성 및 자기 배향도가 개선되지 않는다. 반면에 그양이 5 중량%를 넘으면 소결된 생성물내에 잔류하는 윤활제가 비휘발성이기 때문에 소결 밀도를 감소시켜서 자기 특성을 저하시킨다. 그러므로 첨가되는 윤활제의 양은 0.02~5 중량%인 것이 적당하다.

본 발명에서 조립질 분말의 평균 입도가 10  $\mu m$ ~500  $\mu m$ 로 제한되는 이유는 다음과 같다. 평균 입도가 10  $\mu m$  이하이면 합금 분말은 대기중에서 안전하게 취급할 수 없으며, 분말 입자의 산화로 인해 자기 특성이 저하될 수 있다. 또한 평균 입도가 500  $\mu m$ 를 넘으면 제트 밀에 상기 합금 분말을 공급하기가 곤란하므로 분쇄 효율이 현저히 저하된다. 그러므로 평균 입도는 10  $\mu m$ ~500  $\mu m$ 인 것이 적합하다.

다음으로, 비활성 기체(예를 들면,  $N_2$  또는 Ar)를 사용하여 제트 밀에 의해 미세 분쇄를 수행한다. 또한 유기 용매(예 : 벤젠 또는 톨루엔)를 사용하여 불밀 또는 마세기를 이용할 수도 있다.

본 발명의 미세 분말의 평균 입도에 있어서, 입도가 1.0  $\mu m$  이하이면 매우 활성이 큰 분말이 형성되지만, 압축 성형과 같은 가공 도중 인화될 위험이 있고 자기 특성의 저하를 초래하는 반면, 10  $\mu m$ 를 넘으면, 소결에 의해 얻은 영구 자석 결정체가 커져서 자기화의 역전 현상을 쉽게 일으킬 수 있으므로 보자력이 감소될 수 있다. 따라서, 가장 바람직한 평균 입도는 2.5  $\mu m$  내지 4  $\mu m$ 이다.

미세하게 분쇄된 분말은 비활성 대기 항에서 적당히 금형내에 충전시킨다. 금형은 비자성 금속, 산화물 또는 세라믹으로 제조하거나, 또는 별법으로서 수지 및 천연 고무, 클로로프렌 고무, 우레탄 고무, 실리콘 고무 또는 니트릴 고무를 비롯한 고무와 같은 유기 화합물을 사용할 수 있다.

상기 분말의 충전 밀도는, 정류 분말의 겉보기 밀도(충전 밀도 1.4 g/ $cm^3$ ) 내지 압축 분말의 겉보기 태핑(tapping) 밀도(충전 밀도 3.5 g/ $cm^3$ )의 범위에 있는 것이 바람직하다. 그러므로, 상기 충전 밀도는 1.4 g/ $cm^3$  내지 3.5g/ $cm^3$ 으로 제한된다.

일반적으로 영구 자석의 경우, 주요 상 결정체의 자기화 방향의 배열, 즉, 고도의 배향을 얻는 것이 큰 Br을 얻는데 필수적인 조건이다. 이와 같이, 분말 금속학적 방법에 의해 제조된 영구 자석, 예를 들면, 경질의 페라이트 자석, Sm-Co 자석 또는 R-Fe-B 자석의 경우 분말을 자기장에서 압축시킬 필요가 있다.

그러나, 자기장을 발생시키기 위한 종래의 프레스(유압 프레스 또는 기계적 프레스)에 부착된 코일 및 전원은 최대 10 kOe 내지 20 kOe의 장만을 발생시킬 수 있으며, 더욱 큰 자기장을 발생시키기 위해서는 더 많은 선회수와 더 큰 전원을 갖는 코일을 장착하여 장비를 개선시킬 필요가 있다.

본 발명자들은 압축시의 자기장 강도와 소결 생성물의 자기 특성 Br 사이의 관계를 분석하였다. 이로써, 강한 자기장 강도를 사용하면 큰 Br을 얻을 수 있으며 일정한 방향으로 펄스 자기장을 적용시킴으로써 강한 자기장이 순간적으로 발생될 수 있으며, 더욱 큰 Br을 얻을 수 있다는 사실을 발견하였다. 또한, 자기화 방향이 반복적으로 교대로 역전되는 펄스 자기장을 적용시킴으로써 자기 특성과 함께 상기 합금 분말 결정의 배향도를 더욱 개선시킬 수 있다.

펄스 자기장을 사용하는 방법에 있어서, 자기화 방향이 반복적으로 교대로 역전되는 펄스 자기장에 의한 순간적인 배향이 중요하며, 저온 등압 압축법을 사용하여 분말을 성형할 수 있는 경우, 정류 자기장에서 압축시킴으로써 결정 배향 특성을 더욱 개선시킬 수 있다.

본 발명의 반복적으로 역전되는 펄스 자기장에 있어서, 펄스 자기장 강도가 10 kOe 이상, 바람직하게는 20~60 kOe이고, 공기 코어 코일 및 콘덴서 전원에 의해 발생하는 펄스 자기장이 사용되며, 종래의 일정한 방향을 가진 펄스 자기장의 경우보다 낮은 자기장 강도가 적용되더라도 유사한 결과를 얻을 수 있다.

펄스 나비는 1  $\mu$ sec~10 sec가 되어야 하며 5  $\mu$ msec~100 msec인 것이 가장 바람직하다. 반복적으로 역전되는 펄스 자기장의 파형은 전압에 대해 반대 방향으로 전기장을 걸어 주는 방법에 의해 얻어지며, 반복적으로 역전되는 펄스 자기장은 1~10회, 바람직하게는 2~8회 걸어 주어야 한다.

또한, 본 발명의 펄스 자기장의 펄스 형태에 있어서, 동일한 강도의 펄스 형태가 반복적으로 역전되거나, 또는 펄스 형태에 대한 피크 값이 초기 값으로부터 점차 감소하는 값으로 적용될 수 있다.

본 발명에 있어서, 배향된 분말은 종래의 자기장에서의 압축 방법에 의해 성형되는데, 저온 등압으로 압축하는 것이 바람직하다. 고무 또는 기타 가소성을 갖는 금형을 사용하는 경우, 공지된 저온 등압으로 압축 성형을 수행할 수 있다. 저온 등압 압축 성형은 대형 자석을 제조하는 데 가장 적합하다.

저온 등압 압축 성형에 대한 조건은 1 톤/ $\text{cm}^2$ ~3 톤/ $\text{cm}^2$ 의 압축 압력이 바람직하며 쇼어 경도로서 금형 경도는 Hs=20~80인 것이 바람직하다.

또한, 정류 자기장에서 저온 등압으로 압축을 수행할 수 있다. 예를 들면, 동일한 강도의 반복적으로 역전되는 자기장을 적용하여 분말 입자를 배향시킨 후, 정류 자기장에서 배향된 분말에 대해 저온 등압으로 압축을 수행함으로써, 전술한 자기 특성의 총합, 즉, A+B가 62 이상인 고성능 R-Fe-B 영구 자석을 얻을 수 있다.

본 발명에는 성형, 소결 및 숙성을 위해 공지된 분말 금속학적 방법과 조건을 사용할 수 있다. 바람직한 조건의 예는 다음과 같다.

성형에 있어서, 공지된 성형 방법을 사용할 수 있으며, 저온 등압으로 압축하는 경우, 1.0~3.0 톤/ $\text{cm}^2$ 의 압력하에 압착 성형하는 것이 바람직하다. 또한, 정류 자기장을 적용하여 성형할 경우 자기장 강도는 5~20 kOe의 범위인 것이 바람직하다.

소결에 있어서는, 진공에서 가열하는 일반적인 방법이 사용될 수 있으며, 수소 흐름하에 시간당 100~200  $^{\circ}\text{C}$  씩 온도를 상승시키고 1~2 시간 동안 300~600  $^{\circ}\text{C}$  로 유지하여 소결 처리를 수행하는 것이 바람직하다. 결합제 제거 처리에 의해 결합제내의 거의 모든 탄소를 제거함으로써 자기 특성을 개선시킬 수 있다.

또한, R 원소들을 함유하는 합금 분말은 수소를 쉽게 흡수하므로 수소 흐름하에서 결합제를 제거 처리한 후 수소 제거 처리를 수행하는 것이 적합하다. 수소 제거 처리의 경우, 시간당 50~200  $^{\circ}\text{C}$  의 비율로 온도를 상승시키고 1~2 시간 동안 진공하에 500~800  $^{\circ}\text{C}$  를 유지시킴으로써, 흡수된 수소를 거의 완전히 제거할 수 있다.

수소 제거 처리를 완결한 후 온도를 계속 상승시켜 소결을 수행하는 것이 바람직하며, 그 온도가 일단 500  $^{\circ}\text{C}$  를 넘으면 시간당 100~300  $^{\circ}\text{C}$  와 같은 가열 속도를 임의로 선택하여, 공지된 소결 방법을 적용할 수 있다.

배향되고 성형된 생성물을 소결하고 어니일링하는 조건은 선택된 합금 분말의 조성에 따라 결정되는데, 소결은 1000~1180  $^{\circ}\text{C}$  에서 1~2 시간 동안 지속하는 것이 적합하며, 숙성은 450~800  $^{\circ}\text{C}$  온도에서 1~8 시간 동안 지속하는 것이 적합하다.

조성을 제한하는 이유

본 발명의 R-Fe-B 영구 자석 합금 분말의 조성을 제한하는 이유는 다음과 같다.

본 발명의 영구 자석 합금 분말내에 함유된 희토류 원소 R로는 이트륨(Y)을 들 수 있으며, 가벼운 희토류 원소와 무거운 희토류 원소를 들 수 있다.

가벼운 희토류 원소는 R로서 충분하며, Nd 또는 Pr인 것이 바람직하다. 하나의 R 원소만으로도 충분하나 실제로는 2종 이상의 원소의 혼합물(미시메탈, 디디움), 예를 들면, Sm, Y, La, Ce 및 Gd와 기타 R 원소인 Nd 및 Pr과의 혼합물과 같은 것이 편의상 사용될 수 있다. 또한 R로서 순수 희토류 원소를 사용할 필

요는 없으며 상기 제조 방법에서 쉽게 형성될 수 있는 불가피한 불순물을 함유하는 원소를 사용할 수도 있다.

R은 R-Fe-B 영구 자석을 제조하기 위한 합금 분말중에 필수 원소로서, 10 원자% 보다 작은 경우 우수한 자기의 특성, 특히 보자력을 얻을 수 없다. 30 원자%를 넘는 경우에는 잔류하는 자기 플럭스 밀도(Br)가 떨어져서 예외적인 특성을 갖는 자석을 얻을 수 없다. 그러므로 R은 10 원자%-30 원자%의 범위에 있다.

B는 R-Fe-B 영구 자석을 제조하기 위한 합금 분말의 필수 원소로서, 2 원자% 이하이면 큰 보자력(iHc)을 얻을 수 없는 반면 28 원자%를 넘으면 잔류하는 자석의 플럭스 밀도(Br)가 떨어져서 예외적인 특성을 갖는 자석을 얻을 수 없다. 그러므로 B는 2 원자%-28 원자% 범위이다.

Fe의 경우, 그 양이 42 원자% 이하이면 잔류하는 자석 플럭스 밀도(br)가 하강하며 88 원자% 이상이면 큰 보자력을 얻을 수 없다. 그러므로 Fe는 42 원자%-88 원자%로 제한된다.

Fe를 Co 또는 Ni 중 1종 또는 Co와 Ni로 부분적으로 치환하는 것에 의해서는 자석의 열특성 및 항부식성을 개선시킬 수 없다. 즉, Co 또는 Ni 중 1종 또는 Co와 Ni의 양이 Fe의 50% 이상인 경우, 큰 보자력 및 우수한 자석을 얻을 수 없다. 그러므로 상기 Co 또는 Ni 중 1종 또는 Co와 Ni의 양의 상한선은 Fe의 50%이다.

자류 자석 플럭스 밀도와 보자력이 큰 우수한 영구 자석을 얻기 위해, 본 발명의 합금 분말의 바람직한 조성은 R: 12 원자%-16 원자%, B: 4 원자%-12 원자% 및 Fe: 72 원자%-84 원자%이다.

본 발명의 합금 분말에는 공업적 방법으로부터 전술한 R, B 및 Fe 이외에 불가피한 불순물이 포함될 수 있으며, 부분적으로 B를 4.0 원자% 이하의 C, 3.5 원자% 이하의 P, 2.5 원자% 이하의 S 또는 3.5 원자% 이하의 Cu 중 1종 이상으로 치환시킴으로써(그 총량은 4.0 원자% 이하임), 자석 합금의 제조 및 경제적인 효율을 개선시킬 수 있다.

또한, Co 또는 Ni 중 1종 또는 Co와 Ni 뿐만 아니라 전술한 R, B 및 Fe를 함유하는 R-Fe-B 합금에 있어서는, Al 9.5 원자% 이하, Ti 4.5 원자% 이하, V 9.5 원자% 이하, Cr 8.5 원자%, Mn 8.0 원자% 이하, Bi 5.0 원자% 이하, Nb 12.5 원자% 이하, Ta 10.5 원자% 이하, Mo 9.5 원자% 이하, W 9.5 원자% 이하, Sb 2.5 원자% 이하, Ge 7 원자% 이하, Sn 3.5 원자% 이하, Zr 5.5 원자% 이하 또는 Hf 5.5 원자% 이하 중 1종 이상을 첨가함으로써 보자력이 큰 영구 자석 합금을 얻을 수 있다.

본 발명이 R-Fe-B 영구 자석에 있어서, 결정 상은 정방형 주요 상을 가져야 하며, 이것은 우수한 자석 특성을 갖는 소결된 영구 자석을 생산하기 위해 미시적으로 균일한 합금 분말을 얻는 데 특히 유효하다.

본 발명에 의하면, 고성능 자석을 얻을 수 있으며, 본 발명의 방법은 잉곳연마법, Ca 환원 확산법 또는 스트립 주조법에 의해 R-Fe-B 합금 분말을 얻고, 그 주조 합금 및 분쇄된 합금을 기계적 분쇄 또는 H<sub>2</sub> 흡수 및 분해에 의해 조립질로 분쇄한 후 기계적 분쇄 또는 제트 밀에 의해 미세하게 분쇄하여 미세한 R-Fe-B 분말을 얻고, 이와 같이 얻은 평균 입도가 1.0  $\mu\text{m}$ ~10  $\mu\text{m}$ 인 미세 분말을 충전 밀도 1.4~3.5 g/cm<sup>3</sup>로 금형 내에 충전하여, 자기장 강도가 10 kOe 이상인 펄스 자기장을 걸어 자기 방향을 반복적으로 역전시키고, 이어서 정류 자기장내에서 등압 저온 압축을 수행한다. 이와 같이 하여, 우수한 배향 및 kHc가 10 kOe 이상이며, 자석의 특성중 하나인 최대 에너지 생산량(BH)<sub>max</sub>(MG0e) 값 A와 보자력 iHc(kOe)인 B 값의 합계, 즉 A+B가 59.5 이상이 될 수 있는 자기 특성을 갖는 고성능 R-Fe-B 영구 자석을 얻을 수 있다.

특히, 스트립 주조에 의해 제조하여, H<sub>2</sub> 흡수 및 분해를 수행하고 H<sub>2</sub> 제거 처리후에 소정의 윤활제와 혼합하고, 제트 밀에서 미세하게 분쇄함으로써, 합금 잉곳을 포함하는 주요 상 결정체의 크기를 감소시킬 수 있으며, 종래의 방법에 비해 약 2배의 효율로 균일한 입자 분포를 갖는 분말을 제조할 수 있다. 그러므로 본 발명에 의해, 압축 충전 특성이 우수하고, 각 결정체가 자기화 방향 배향도가 높은 고성능 R-Fe-B 영구 자석을 효율적으로 제조할 수 있다.

특히, 스트립 주조에 의해 제조하여, H<sub>2</sub> 흡수 및 분해를 수행하고 H<sub>2</sub> 제거 처리후에 소정의 윤활제와 혼합하고, 제트 밀에서 미세하게 분쇄함으로써, 합금 잉곳을 포함하는 주요 상 결정체의 크기를 감소시킬 수 있으며, 종래의 방법에 비해 약 2배의 효율로 균일한 입자 분포를 갖는 분말을 제조할 수 있다. 그러므로 본 발명에 의해, 압축 충전 특성이 우수하고, 각 결정체가 자기화 방향 배향도가 높은 고성능 R-Fe-B 영구 자석을 효율적으로 제조할 수 있다.

#### [실시예 1]

원료로서, 99.9% 순도의 전해철, B 19.5 중량%를 함유하는 철붕소 합금 및 순도 99.7% 이상인 Nd와 Dy를 사용하여, 유도 용융법 및 수냉된 구리 주형내의 주조법에 의해 상기 원료를 배합시킴으로써 12.4 원자% Nd, 1.4 원자% Dy, 6.7 원자% B, 79.5 원자% Fe이 조성을 갖는 잉곳을 얻었다.

이어서, 상기 잉곳을 스탬프 밀에 의해 분쇄하고, 이어서 H<sub>2</sub> 흡수 및 분해에 의해 평균 입도가 40  $\mu\text{m}$ 인 조립질의 분말을 얻었다. 이로써 얻은 조립질의 분말을 7 kg/m<sup>3</sup>의 압력하에서 N<sub>2</sub> 기체에 의해 제트 밀을 사용해서 미세하게 분쇄하여 평균 입도가 3  $\mu\text{m}$ 인 미세분말을 얻었다. 이 경우의 분쇄 효율은 하기 표 1에 기재하였다.

얻은 미세 분말을 우레탄으로 만든 고무 금형내에 3.0 g/cm<sup>3</sup>의 충전 밀도로 충전한 후, 자기장 강도가 30 kOe이고 펄스 나비가 15/100초인 펄스 자기장을 적용하여 반복적으로 N극과 S극을 4회역전시켰다.

1.5 톤/cm<sup>2</sup>의 압축 압력에서 저온 등압으로 압축시킴으로써 상기 배향된 샘플로부터  $\phi$  25 × 20mm 치수의 성형된 샘플을 얻은 후, 성형된 샘플을 4 시간 동안 1060  $^{\circ}\text{C}$ 에서 Ar 대기하에 소결하고 1 시간 동안 600  $^{\circ}\text{C}$ 에서 Ar 대기하에 숙성시켰다. 본 실시예에서 얻은 샘플의 자기 특성을 측정하여, 그 결과를 하기 표 2에 제시하였다.

## [실시에 2]

실시에 1과 같은 조성 및 조건을 사용하여 얻은 조립질의 분말에 지방산 에스테르 액체 윤활제(비등점 180℃, 활성 성분 25 중량%, 시클로헥산 75 중량%) 1 중량%를 첨가하고, 실시에 1과 같은 조건하에 제트 밀로 분쇄하여 평균 입도가 3  $\mu$ m인 미세 분말을 얻었다. 이 경우의 분쇄 효율은 표 1에 기재된 바와 같다.

얻어진 미세 분말을 고무 금형내에 충전한 후 반복적으로 역전되는 펄스 자기장을 실시에 1과 같은 조건하에 걸어주고, 실시에 1과 같은 조건하에 저온등압으로 압축하고, 소결 및 숙성을 수행하였다. 본 실시예에서 얻은 샘플의 자기 특성을 표 2에 기재하였다.

## [실시에 3]

실시에 1과 같은 조성 및 조건을 사용하여 얻은 미세 분말을 고무 금형내에 충전하고 반복적으로 역전되는 펄스 자기장을 실시에 1과 같은 조건하에 걸어주고, 10 kOe의 정류 자기장 및 1.5 톤/ $\text{cm}^3$ 의 압력에서 저온 등압으로 압축을 수행하여 실시에 1과 같은 치수의 성형된 샘플을 얻었다.

실시에 1과 같은 조건하에서 성형된 샘플에 대해 소결 및 숙성 처리를 수행하고, 자기 특성에 대한 측정 결과를 표 2에 기재하였다.

## [실시에 4]

실시에 2와 같은 조건 및 조성을 사용하여 얻은 샘플에 대해 실시에 3과 같은 조건하에 정류 자기장에서 저온 등압으로 압축 처리를 수행하고, 그것에 반복적으로 역전되는 펄스 자기장을 순간적으로 적용하고, 이어서 실시에 1과 같은 조건하에서 소결 및 숙성을 수행하였다. 본 실시예에서 얻은 자기 특성을 표 2에 기재하였다.

## [비교 실시예 1]

실시에 1과 같은 조성 및 조건을 사용하여 얻은 미세 분말을 금속 금형내에 충전하고 그 샘플을 10 kOe 자기장에서 배향시킨 후에 1.5 톤/ $\text{cm}^3$ 의 압력하에서 자기장에 수직으로 성형하였다. 15 mm  $\times$  20 mm  $\times$  8 mm 치수의 성형된 샘플을 얻었으며, 그것을 실시에 1과 같은 조건하에 소결하고 숙성하였다. 상기 샘플의 자기 특성을 측정하여 그 결과를 표 2에 기재하였다.

## [비교 실시예 2]

실시에 1과 같은 조성 및 조건을 사용하여 수득한 미세 분말을 고무 금형내에 충전하고, 그 후 자기장 강도가 30 kOe인 펄스 자기장을 순간적으로 일정한 방향으로 걸어준 후, 실시에 1과 같은 조건하에 저온 등압으로 압축하고, 소결하고 숙성하였다. 상기 샘플의 자기 특성을 측정하여 그 결과를 표 2에 기재하였다.

## [비교 실시예 3]

실시에 2와 같은 조성 및 조건을 사용하여 얻은 미세 분말을 고무 금형내에 충전하고, 이어서 자기장 강도가 30 kOe인 펄스 자기장을 순간적으로 일정한 방향으로 걸어준 후, 실시에 1과 같은 조건하에 저온 등압으로 압축하고, 소결하고 숙성하였다. 상기 샘플의 자기 특성을 측정하여 그 결과를 표 2에 기재하였다.

[표 1]

	분쇄 효율 (kg/hr)	평균 입도 ( $\mu$ m)
실시에 1	16	3.3
실시에 2	20	3.2

[표 2]

	충전 밀도 (g/cm <sup>3</sup> )	자기 특성					소결 밀도 (g/cm <sup>3</sup> )
		Br (kG)	Hc (kOe)	(BH)max (MGOe) A	iHc (kOe) B	A+B	
실시예 1	3.0	13.1	12.2	40.8	19.2	60.0	7.60
실시예 2	3.2	13.4	12.6	42.0	18.3	60.3	7.59
실시예 3	2.8	13.3	12.5	41.5	18.6	60.1	7.60
실시예 4	3.2	13.5	12.8	42.5	17.9	60.4	7.60
비교 실시예 1	3.0	12.5	11.5	35.0	18.4	53.4	7.59
비교 실시예 2	3.0	12.8	12.0	37.5	18.2	56.7	7.61
비교 실시예 3	3.0	12.9	12.1	38.3	17.8	56.1	7.60

## [실시예 5]

99% 순도의 금속 Ca 160g 및 무수 CaCl 25 g을

Nd20(99% 순도) 343 g

Dy0(99.9% 순도) 48 g

B 19.1 중량%를 함유하는 Fe-B 분말 60 g

Co 분말(99.9% 순도)50 g

Fe 분말(99.9% 순도) 570 g

과 직접 환원 분산법으로 혼합하였다. 그것을 스테인레스 스틸 용기에 넣고 3 시간 동안 1000℃에서 Ar 흐름하에 Ca 환원 확산 반응을 수행하였다.

이어서, 냉각시킨 후에, 반응 생성물을 세척하고 과량의 Ca를 제거하였다. 얻은 분말 슬러리를 알코올로 세척하여 물을 제거하고 진공 건조시켜 원료 분말 약 960g을 얻었다.

이렇게 해서 얻은 분말은 12.8 원자% Nd, 0.2 원자% Pr, 1.6 원자%Dy, 6.7 원자% B, 5.7 원자% Co로 이루어지며 나머지는 Fe이고, 평균 입도는 20 μm이며, 산소 함량은 1800 ppm이었다.

이 원료 분말을 제트 밀에서 3 μm의 크기로 분쇄하고, 그 후에 얻은 미세분말을 실리콘형 고무 금형내에 3.0 g/cm<sup>3</sup>의 충전 밀도로 충전시키고, 35 kOe의 자기장 강도 및 5초의 펄스 나비를 갖는 반복 역전 펄스 자기장을 8회 걸어주었다. 이어서 2.0 톤/cm<sup>2</sup>의 압축 압력하에 저온 등압으로 압축한 후, 1100℃에서 2시간 동안 아르곤 대기 하에서 소결하고 500℃에서 2 시간 동안 숙성시켰다. 본 실시예에서 얻은 샘플의 자기 특성을 표 3에 기재하였다.

## [실시예 6]

실시예 5와 같은 조성 및 조건을 사용하여 직접 환원 확산법에 의해 얻은 원료 분말을 고체 윤활제인 아연 스테아레이트 0.1 중량%와 배합하였다. 그 후, 실시예 5와 같은 조건하에 제트 밀 분쇄에 의해 평균

입도가 3 μm인 미세 분말을 얻었으며, 실시예 5와 같은 조건하에 반복적으로 역전되는 펄스 자기장을 걸어주고, 저온 등압으로 압축한 후에 소결하고 숙성시켰다. 본 실시예에서 얻은 샘플의 자기 특성을 측정하여 표 3에 기재하였다.

## [실시예 7]

실시예 5와 같은 조성 및 조건을 사용하여 미세 분말을 얻은 후에, 상기 실시예 5와 같은 조건하에 반복적으로 역전되는 펄스 자기장을 걸어주고, 실시예 5와 같은 조건하에 8 kOe의 자기장 강도를 갖는 정류 자기장에서 저온 등압으로 압축하고, 소결한 후 숙성시켰다. 본 실시예에서 얻은 샘플의 자기 특성을 측



정하여 표 3에 기재하였다.

[실시에 8]

실시에 6과 같은 조성 및 조건을 사용하여 미세 분말을 얻은 후에, 상기 실시예 5와 같은 조건하에서 반복적으로 역전되는 펄스 자기장을 걸어주고, 실시예 7과 같은 조건하에 정류 자기장에서 저온 등압으로 압축하고, 소결한 후, 숙성시켰다. 본 실시예에서 얻은 샘플의 자기 특성을 측정하여 표 3에 기재하였다.

[비교 실시예 4]

실시에 5와 같은 조성 및 조건을 사용하여 얻은 미세 분말을 금속 금형에 충전한 후, 그것을 10 kOe의 자기장에서 배향시키고  $2 \text{ T/cm}^2$ 의 압력으로 자기장에 수직하게 성형하여 성형된 샘플을 얻었다. 이것을 상기 실시예 5와 같은 조건하에서 소결하고, 숙성시켰다. 본 실시예에서 얻은 샘플의 자기 특성을 측정하여 표 3에 기재하였다.

[비교 실시예 5]

실시에 5와 같은 조성 및 조건을 사용하여 얻은 미세 분말을 고무 금형에 충전한 후, 35 kOe의 자기장 강도를 갖는 펄스 자기장을 일정한 방향으로 순환적으로 걸어주고, 이어서 실시예 5와 같은 조건하에 저온 등압으로 압축하고, 소결한 후 숙성시켰다. 본 실시예에서 얻은 샘플의 자기 특성을 측정하여 표 3에 기재하였다.

[비교 실시예 6]

실시에 6과 같은 조성 및 조건을 사용하여 얻은 미세 분말을 고무 금형에 충전한 후, 35 kOe의 자기장 강도를 갖는 펄스 자기장을 일정한 방향으로 순환적으로 걸어주고, 이어서 실시예 5와 같은 조건하에 저온 등압으로 압축하고, 소결한 후 숙성시켰다. 본 실시예에서 얻은 샘플의 자기 특성을 측정하여 표 3에 기재하였다.

[표 3]

	충전 밀도 ( $\text{g/cm}^3$ )	자기 특성					소결 밀도 ( $\text{g/cm}^3$ )
		Br (kG)	Hc (kOe)	(BH)max (MGOe) A	iHc (kOe) B	A+B	
실시예 5	2.8	12.9	12.2	38.8	21.5	60.3	7.62
실시예 6	2.9	13.0	12.3	40.0	21.3	61.3	7.62
실시예 7	2.8	13.1	12.4	39.5	21.4	60.9	7.62
실시예 8	2.9	13.2	12.5	40.8	20.7	61.5	7.62
비교 실시예 4	2.4	12.3	11.3	34.5	21.8	56.3	7.62
비교 실시예 5	2.8	12.7	11.9	37.8	21.4	59.2	7.62
비교 실시예 6	2.9	12.8	11.9	38.0	21.3	59.3	7.62

[실시에 9]

유도 용융법에 의해 얻은 13.6 Nd-0.4 Dy-6.1 B-79.9 Fe의 조성을 갖는 용융 합금을 직경 200 mm인 2개의 구리 롤로 이루어진 이중 롤러를 사용해서 스트립 주조하여 두께가 1 mm인 박판 주조 합금을 제조하였다.

상기 주조 합금내의 결정 그레인의 단축 치수는  $0.5 \mu\text{m}$  내지  $15 \mu\text{m}$ 이고 장축 치수는  $5 \mu\text{m}$  내지  $80 \mu\text{m}$ 이었다. 주요 상을 둘러싼 R01 농후한 상은 약  $3 \mu\text{m}$ 의 크기로 미세하게 분리되었다.

그 후, 상기 주조 합금을  $50 \text{ mm}^3$  이하의 조각으로 절단하고 그 조각 1000g을 통기된 밀폐 용기내에 넣었다. 상기 용기내의 공기를 먼저 30 분 동안 N 기체흐름으로 대체하고 2 시간 이상 동안 H 기체  $3 \text{ kg/cm}^3$ 을 상기 용기내로 공급하여 주조 합금이 H흡수에 의해 자발적으로 분해되도록 하였다. 이어서,  $500^\circ\text{C}$ 에

서 5 시간 방치함으로써 진공중에서 수소 제거 처리를 수행하고 실온으로 냉각한 후, 그 분말을 100 메쉬까지 더 분쇄하였다.

다음으로, 상기 조립질의 분말을 제트 밀에서 분쇄하여 평균 입도가  $3\ \mu\text{m}$ 인 미세 분말을 얻었다. 이렇게 하여 얻은 합금 분말을  $3.2\ \text{g}/\text{cm}^3$ 의 충전 밀도로 우레탄 고무 금형내에 충전하고, 50 kOe의 자기장 강도 및 8초의 펄스 나비를 갖는 반복적으로 역전되는 펄스 자기장을 4회 걸어주고, 이어서  $1.0\ \text{ton}/\text{cm}^2$ 의 압축 압력하에 저온 등압으로 압축하였다. 성형된 샘플 생성물을 상기 금형으로부터 제거하고 3 시간 동안  $1050^\circ\text{C}$ 에서 소결한 후, 1 시간 동안  $550^\circ\text{C}$ 에서 숙성시켜 영구 자석을 제조하였다. 본 실시예에서 얻은 영구 자석의 자기 특성을 표 4에 기재하였다.

#### [실시예 10]

실시예 9와 같은 조성 및 조건을 사용하여 얻은 조립질의 분말을 고체 윤활제인 아연 스테아레이트 0.1 중량% 배합하고,  $7\ \text{kg}/\text{cm}^3$ 의 아르곤하에서 제트 밀을 사용하여 미세하게 분쇄시킴으로써 평균 입도가  $3.2\ \mu\text{m}$ 인 합금 분말을 얻었다.

얻어진 미세 분말에 실시예 9와 같은 조건하에 반복적으로 역전되는 펄스 자기장을 걸어준후, 저온 등압으로 압축하고, 소결한 후 숙성시켰다. 본 실시예에서 얻은 영구 자석의 자기의 특성을 표 4에 기재하였다.

#### [실시예 11]

실시예 9와 같은 조성 및 조건을 사용하여 얻은 미세 분말을 니트릴 고무 금형에  $3.4\ \text{g}/\text{cm}^3$ 의 충전 밀도로 충전한 후, 실시예 9와 같은 조건하에서 반복적으로 역전되는 펄스 자기장을 걸어준 후, 12kOe의 자기장 강도를 갖는 정류 자기장에서 압축 압력  $1.0\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 하에 저온 등압으로 압축하여 성형된 샘플을 얻고, 이어서 실시예 9와 같은 조건하에 소결하고, 숙성시켰다. 본 실시예에서 얻은 영구 자석의 자기 특성을 표 4에 기재하였다.

#### [실시예 12]

실시예 10과 같은 조건을 사용하여 얻은 샘플에 반복적으로 역전되는 펄스 자기장을 순간적으로 걸어준 후, 실시예 11과 같은 조건하에 정류 자기장에서 저온 등압으로 압축하고, 이어서 실시예 9와 같은 조건하에 소결하고, 숙성시켰다. 본 실시예에서 얻은 샘플의 자기 특성을 표 4에 기재하였다.

#### [비교 실시예 7]

실시예 9와 같은 조성 및 조건을 사용하여 얻은 미세 분말을 금속 금형에 충전한 후, 10 kOe의 자기장 강도로 배향시키고  $1.0\ \text{T}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 자기장에 수직하게 성형한 후, 상기 실시예 9와 같은 조건하에 소결하고, 숙성시켰다. 본 실시예에서 얻은 샘플의 자기 특성을 표 4에 기재하였다.

#### [비교 실시예 8]

실시예 9와 같은 조성 및 조건을 사용하여 얻은 미세 분말을 고무 금형에 충전한 후, 샘플에 50kOe의 자기장 강도를 갖는 펄스 자기장을 일정한 방향으로 순간적으로 걸어주고, 이어서 실시예 9와 같은 조건하에 저온 등압으로 압축하고, 소결한 후, 숙성시켰다. 본 실시예에서 얻은 샘플의 자기 특성을 표 4에 기재하였다.

#### [비교 실시예 9]

실시예 10과 같은 조성 및 조건을 사용하여 얻은 미세 분말을 고무 금형에 충전한 후, 50 kOe의 자기장 강도를 갖는 펄스 자기장을 일정한 방향으로 순간적으로 걸어주고, 이어서 실시예 9와 같은 조건하에 저온 등압으로 압축하고, 소결한 후 숙성시켰다. 본 실시예에서 얻은 샘플의 자기 특성을 표 4에 기재하였다.

[표 4]

	충전 밀도 (g/cm <sup>3</sup> )	자기 특성					소결 밀도 (g/cm <sup>3</sup> )
		Br (kG)	Hc (kOe)	(BH)max (MGOe) A	iHc (kOe) B	A+B	
실시예 9	3.3	13.8	12.9	45.5	15.3	60.8	7.57
실시예 10	3.3	13.9	13.0	46.5	15.1	61.6	7.58
실시예 11	3.3	14.0	13.2	47.2	14.9	62.1	7.58
실시예 12	3.3	14.2	13.4	48.0	14.5	62.5	7.58
비교 실시예 7	2.3	13.2	11.9	41.5	15.5	57	7.57
비교 실시예 8	3.3	13.6	12.5	44.0	15.3	59.3	7.58
비교 실시예 9	3.3	13.7	12.6	44.2	15.1	59.3	7.58

**(57) 청구의 범위****청구항 1**

평균 입도가  $1.0 \mu\text{m}$  내지  $10 \mu\text{m}$ 인 R-Fe-B 자석용 미세 분말을 금형내에 충전시키고, 반복적으로 역전되는 펄스 자기장을 걸어 배향시킨 후, 저온 등압으로 압축하고, 소결한 후, 숙성 처리하는 단계를 포함하여 R-Fe-B 영구 자석을 제조하는 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, R-Fe-B 자석용 미세 분말을  $1.4 \text{ g/cm}^3$  내지  $3.5 \text{ g/cm}^3$ 의 충전 밀도로 금형내에 충전시키는 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 자기장 강도가 10 kOe 이상이고 펄스 나비가 1  $\mu\text{s}$  초 내지 10 초인 반복적으로 역전되는 펄스 자기장을 1회 내지 10회 반복적으로 역전시키면서 걸어주는 방법.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 자기장 강도가 20~60 kOe이고 펄스 나비가 5  $\mu\text{s}$  초 내지 100 m초인 반복적으로 역전되는 펄스 자기장을 2 내지 8회 반복적으로 역전시키면서 걸어주는 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 저온 등압으로 압축하는 단계를 1 톤/ $\text{cm}^2$  내지 3 톤/ $\text{cm}^2$ 의 압축 압력에서, 20 내지 80의 쇼어 경도(Hs)를 갖는 저온 등압 압축 금형을 사용하여 수행하는 방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 저온 등압으로 압축하는 단계를 일정한 정류 자기장에서 수행하는 방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 상기 정류 자기장의 자기장 강도가 5 kOe 내지 20 kOe인 방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 잉곳을 미분쇄하여 얻은 분쇄된 합금 또는 스트립 주조법에 의해 얻은 주조된 합금을 기계적 분쇄법 또는 H<sub>2</sub> 흡수 및 분해법에 따라 조립질로 분쇄하고, 이어서 기계적 분쇄법 또는 제트 밀법에 따라 미세하게 분쇄하여 자석 미세 분말을 얻는 방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서, H<sub>2</sub> 흡수 및 분해법에 따라 얻은 조립질의 분말을 100  $^{\circ}\text{C}$  내지 750  $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 H<sub>2</sub> 제

거 처리를 수행하는 방법.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, Ca 환원 확산법에 따라 얻은 원료 분말을 기계적 분쇄 또는 제트 밀에 의해 미세하게 분쇄하여 자석용 미세 분말을 얻는 방법.

#### 청구항 11

제 8항 또는 제10항에 있어서, 평균 입도가 10  $\mu\text{m}$  내지 500  $\mu\text{m}$ 인 원료 분말 또는 조립질 분말을 운할제 0.02 중량 % 내지 5.0 중량%와 배합시킨후 이것을 미세하게 분쇄하는 방법.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 상기 운할제가 액체 운할제인 방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 상기 액체 운할제가 지방산 에스테르 또는 붕산 에스테르 중 1종 이상이 용해되어 있는 운할제인 방법.

#### 청구항 14

제11항에 있어서, 상기 운할제가 고체 운할제인 방법.

#### 청구항 15

제14항에 있어서, 상기 고체 운할제가 아연 스테아레이트, 구리 스테아레이트, 알루미늄 스테아레이트 또는 에틸렌-비닐아미드 중 1종 이상으로 구성된 운할제인 방법.

#### 청구항 16

제1항에 있어서, R-Fe-B 자석용 미세 분말의 조성은 R(즉, Y를 비롯한 희토류 원소 중 1종 이상)이 10~30 원자%이고, B가 2~28 원자%이며, 또 Fe가 42~88 원자%(여기서, Fe는 Co 또는 Ni 중 하나 또는 모두에 의해 부분적으로 대체 가능함)인 방법.

#### 청구항 17

제16항에 있어서, 상기 조성은 R이 12~16 원자%이고, B가 4~12 원자%이며, 또 Fe가 72~84 원자%인 방법.

#### 청구항 18

제16항에 있어서, 상기 B가, 총량 4.0 원자% 이하 범위에서, C 4.0 원자% 이하, P 3.5 원자% 이하, S 2.5 원자% 이하, 또는 Cu 3.5 원자% 이하 중 1종 이상에 의해 부분적으로 대체되는 것인 방법.

#### 청구항 19

제16항 내지 제 18항 중 어느 하나의 항에 있어서, Al 9.5 원자% 이하, Ti 4.5 원자% 이하, V 9.5 원자% 이하, Cr 8.5 원자% 이하, Mn 8.0 원자% 이하, Bi 5.0 원자% 이하, Nb 12.5 원자% 이하, Ta 10.5 원자% 이하, Mo 9.5 원자% 이하, W 9.5 원자% 이하, Sb 2.5% 이하, Ge 7 원자% 이하, Sn 3.5 원자% 이하, Zr 5.5 원자% 이하, 또는 Hf 5.5 원자% 이하 중 1종 이상이 첨가제로서 포함되는 것인 방법.

#### 청구항 20

제1항에 있어서, (BH)<sub>max</sub>(MG0e)값인 자기 특성 A와 iH<sub>c</sub>(kOe)값인 B의 합계, A+B가 59.5 이상인 방법.

#### 청구항 21

제20항에 있어서, (BH)<sub>max</sub>(MG0e)값인 자기 특성 A와 iH<sub>c</sub>(kOe)값인 B의 합계, A+B가 62 이상인 방법.