



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2008년08월19일  
 (11) 등록번호 10-0853089  
 (24) 등록일자 2008년08월12일

(51) Int. Cl.

*H01F 7/02* (2006.01)

- (21) 출원번호 10-2002-0039681
- (22) 출원일자 2002년07월09일  
 심사청구일자 2007년01월09일
- (65) 공개번호 10-2003-0007079
- (43) 공개일자 2003년01월23일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2001-00209203 2001년07월10일 일본(JP)  
 JP-P-2001-00209207 2001년07월10일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
 JP08031624 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤  
 일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쥬메 6방 1코
- (72) 발명자  
 히로마, 고이찌  
 일본후쿠이켄다케후시기따고2쥬메1방5고신에쓰가  
 가꾸고교가부시끼가이샤지세자이료켄꾸쇼내  
 미노와, 다케히사  
 일본후쿠이켄다케후시기따고2쥬메1방5고신에쓰가  
 가꾸고교가부시끼가이샤지세자이료켄꾸쇼내
- (74) 대리인  
 구영창, 장수길

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 이성준

**(54) 회토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지의 재용해 방법 및자석용 합금 및 회토류 소결 자석**

**(57) 요약**

본 발명은 회토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지를 용해 원료로 하여 고효율로, 또한 용해 수율을 향상시켜서 회토류 원소를 회수할 수 있는 회토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지의 재용해 방법, 이 방법으로 얻어지는 회토류 합금 및 회토류 소결 자석을 제공한다.

또한, 본 발명은 플러스의 비산을 억제하고, 용해로 내의 오염을 억제하여, 회토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지를 용해 원료로 하여 고순도의 자석용 합금을 얻을 수 있는 회토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지의 재용해 방법, 이 방법으로 얻어지는 회토류 합금 및 회토류 소결 자석을 제공한다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

R-Fe-B계(R은 Y를 비롯한 희토류 원소를 나타낸다) 희토류 자석의 스크랩 및/또는 슬러지를 용해 원료로서 재이용하기 위한 재용해 방법에 있어서, 우선 희토류를 함유하지 않는 자석 원료 금속을 용해로 도가니 안에 투입하여 가열 용해한 후, 이 용액에 희토류를 함유하는 원료 금속과 함께, 상기 R-Fe-B계 희토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지를 전체 원료 금속의 0.1 내지 50중량% 첨가하고, 추가로 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속의 할로겐화물을 함유하는 평균 입경 1 내지 50 $\mu$ m의 플럭스를 전체 원료 금속의 0.01 내지 30중량% 첨가하여 용해시키는 것을 특징으로 하는, R-Fe-B계 희토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지의 재용해 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, R이 Pr, Nd, Tb, Dy에서 선택되는 1종 이상의 희토류 원소인 것을 특징으로 하는, R-Fe-B계 희토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지의 재용해 방법.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

R-Fe-B계(R은 Y를 비롯한 희토류 원소를 나타낸다) 희토류 자석의 스크랩 및/또는 슬러지를 용해 원료로서 재이용하기 위한 재용해 방법에 있어서, 우선 희토류를 함유하지 않는 자석 원료 금속을 용해로 도가니 안에 투입하여 불활성 가스 하에서 1500 내지 1800  $^{\circ}$ C로 가열 용해한 후, 이 용액에 희토류를 함유하는 원료 금속과 함께, 상기 R-Fe-B계 희토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지를 전체 원료 금속의 0.1 내지 50중량% 첨가하고, 추가로 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속의 할로겐화물을 함유하는 평균 입경 1 내지 50 $\mu$ m의 플럭스를 희토류 자석 구성 원소로 이루어지는 금속으로 싸서 전체 원료 금속의 0.01 내지 30중량%를 첨가하여 용해시키는 것을 특징으로 하는, R-Fe-B계 희토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지의 재용해 방법.

**청구항 6**

제5항에 있어서, R이 Pr, Nd, Tb 및 Dy에서 선택되는 1종 이상의 희토류 원소인 것을 특징으로 하는, R-Fe-B계 희토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지의 재용해 방법.

**청구항 7**

제5항에 있어서, 상기 플럭스를 싸는 금속이 Al, Cu, Fe에서 선택되는 1종 이상의 금속인 것을 특징으로 하는, R-Fe-B계 희토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지의 재용해 방법.

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

제6항에 있어서, 상기 플럭스를 싸는 금속이 Al, Cu, Fe에서 선택되는 1종 이상의 금속인 것을 특징으로 하는, R-Fe-B계 희토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지의 재용해 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 회토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지의 재용해 방법 및 그 방법으로 얻어지는 회토류 합금 및 회토류 소결 자석에 관한 것이다.
- <2> 회토류 자석은, 일반 가전제품에서 대형 컴퓨터의 주변 단말기나 의료용 기기까지 폭넓은 분야에서 사용되고 있으며, 첨단기술의 열쇠를 쥔 매우 중요한 전자재료의 하나이다. 최근, 컴퓨터나 통신기기의 소형 경량화에 따라 회토류 자석의 소형화, 고정밀화가 진행되고 있으며, 또한 금후의 사용용도의 확대에 따라 그 수요도 급속히 증대할 가능성이 있다.
- <3> 회토류 자석은, 일반적으로 어느 정도의 크기로 성형하여 소결한 후, 기계 가공이나 연삭 가공에 의해 소정의 크기와 형상으로 만들고, 다시 도금이나 도장 등의 표면 처리를 실시하여 제품이 된다. 이 공정 중에서 발생하는 성형 누출 가루, 소결·특성 불량품, 가공 불량품, 도금 불량품 등의 스크랩은 당초의 원료 중량의 십수 퍼센트이며, 가공·연삭공정에서 발생하는 슬러지(가공·연삭 부스러기)는 제품 원료의 수십 퍼센트에까지 달한다. 그 때문에, 이들 회토류 자석 스크랩 및 슬러지로부터의 회토류 원소의 회수나 재이용은 자원의 절약, 산업 폐기물의 저감, 나아가서는 회토류 자석의 가격저감을 위해서도 극히 중요한 프로세스이다.
- <4> 회토류 자석은 그 제조과정에 있어서 산소 및 탄소 등의 가스계 불순물의 혼입을 거의 피할 수 없다. 또한, 슬러지는 자석 조성의 미분말과 회토류 산화물로 이루어지지만, 매우 활성이기 때문에 산화하기 쉽고, 또 가공 공정에서 사용하는 냉각액에 혼재하는 유기용제가 슬러지 표면에 부착하기 때문에 탄소, 질소, 수소 농도가 통상의 합금 분말에 비교하면 수백에서 수천배 많다.
- <5> 일반적으로 회토류 원소는 산소 및 탄소의 가스 성분과의 친화력이 매우 커서, 이들 가스 성분의 제거가 곤란하다. 이 때문에, 회토류 자석 스크랩 및 슬러지로부터 회토류 원소를 회수하여 재이용하는 것은 매우 곤란하다.
- <6> 지금까지, 회토류 자석 스크랩 또는 슬러지의 재생 방법으로서 여러 가지 방법이 제안되어 있다. 회수 또는 재이용하는 회토류 원소의 형태에 따라, (1)회토류 회수법, (2)합금 재생법, (3)자석 재생법으로 나눌 수 있다.
- <7> 회토류 회수법은 자석 스크랩 또는 슬러지로부터 회토류 원소만을 회토류 화합물로서 회수하여 원료 공정으로 리사이클하는 방법으로, 스크랩을 산을 이용해서 용해시킨 후, 화학적 처리에 의해 회토류를 불화물 또는 산화물로서 회수하고, Ca 환원이나 용융염 전해로 회토류 금속을 얻는 방법이다. 예를 들면, 회토류 자석 스크랩을 질산-황산 수용액 중에 용해시키고, 얻어진 용액에 알코올을 첨가해서 회토류 황산염을 선택적으로 정석시켜, 회토류 원소를 분리 회수하는 방법(일본국 특허 제2765470호 공보)이나, 코발트를 함유하는 회토류-철계 합금의 슬러리에 질산을 첨가하고, 얻어진 코발트 및 회토류를 함유하는 용액에 옥살산을 또는 불소화합물을 첨가하여 회토류 화합물과 코발트를 분리 회수하는 방법(일본국 특허 공개 평9-217132호 공보) 등이 제안되어 있다. 이들 방법은 한번에 대량의 스크랩 또는 슬러지를 처리할 수 있는 것, 고순도의 회토류 화합물을 회수할 수 있다고 하는 이점이 있으나, 다량의 산을 사용한다는 점이나, 폐산 처리가 곤란하고, 처리공정이 복잡하다는 문제가 있다.
- <8> 합금 재생법은 자석 스크랩 또는 슬러지를 동일 조성의 합금으로서 회수하는 방법으로, 스크랩을 고주파 용해, 아크 용해, 플라즈마 용해 등으로 용해시켜서 자석 합금을 얻는다. 예를 들면, 회토류 자석 스크랩을 자석 원료와 함께 고주파 용해로 용해시켜 자석 합금으로서 재생하는 방법(일본국 특허 공개 평8-31624호 공보)이나,

존멜팅법에 의해 합금과 슬래그를 분리하는 방법(일본국 특허 공개 평6-136461호 공보)이 제안되어 있다. 이들 방법은 스크랩을 자석 합금으로서 재생함으로써 회토류를 함유하는 합금을 얻는 제련 공정, 자석 합금을 얻는 용해 공정을 단축화할 수 있으며, 자석 스크랩내에 함유하는 회토류 이외의 고가의 철이 금속도 재이용할 수 있다는 특징이 있지만, 회토류 원소의 회수율이 낮고, 도가니재가 부식되어 이물로서 잉곳으로 혼입된다고 하는 문제가 있다.

- <9> 이에 대해, 자석 재생법은 스크랩 또는 슬러지를 자석으로서 재생하는 방법으로, 예를 들면, 자석 스크랩을 분쇄하고, 회토류가 풍부한 합금분을 소정의 비율로 혼합하고, 성형, 소결하여 자석을 얻는 방법(일본국 특허 제 2746818호 공보)이 제안되어 있다. 이 종래의 방법은, 고품 스크랩과 회토류 합금을 가열 용해하기 전에 도가니 안으로 함께 투입하고, 고주파 용해로에서 용해시킴으로써 자석용 합금으로서 재생하는 방법이며, 이 방법은 현행의 자석 제조 장치를 사용할 수 있으며, 또한 회토류 이외의 고가의 철이 금속도 재이용할 수 있기 때문에 경제적으로 큰 이점이 있다. 게다가, 도가니재의 부식을 막기 위해서, 용해 원료의 약 10중량%의 회토류 합금을 함께 용해시키는 것, 또한 도가니재의 부식이 원인이 되는 슬래그 발생량을 저감하기 위해서 플럭스를 첨가하는 것을 특징으로 하고 있다.
- <10> 그러나, 이 방법에서는 용해 원료의 90%가 스크랩이라는 점에서 플럭스를 첨가하지 않을 경우 수율이 매우 나쁘고, 첨가하는 플럭스량이 용해 원료의 40%에나 달하고, 플럭스에 의한 도가니의 부식, 잉곳으로의 혼입에 의한 자기 특성 및 표면 처리 특성의 악화, 또한 회토류 회수율의 저하, 처리 비용이 비싸지는 등의 문제가 생긴다.
- <11> 또, 고품 스크랩 중에는 자석 제조 공정에서 불가피하게 0.05 내지 0.8중량%의 산소가 혼입되기 때문에, 고품 스크랩만을 고주파 용해로에서 재용해시키면 회토류 원소는 즉석에서 산화물을 생성하여 고품 스크랩으로부터 회토류 회수율을 저하시킨다. 더욱이, 생성된 회토류 산화물은 용융 메탈 중에 널리 분산되어 네트워크상으로 결합하기 때문에, 용융 메탈이 산화물의 네트워크간에 체류하여 용융 메탈과 슬래그의 분리를 악화시키고, 잉곳의 회수 수율을 저하시킨다.
- <12> 또한, 일반적으로 스크랩 등 저품질의 용해 원료를 용해시키면 슬래그가 많이 발생한다. 더욱이, 발생한 슬래그와 용융 메탈의 분리성은 대단히 나쁘고, 진전한 용융 메탈이 슬래그 중에 들어가게 되어 도가니 안에 잔류하고, 얻어지는 용해 잉곳의 회수 수율도 낮다. 이 때문에, 상기 문제를 해결하기 위해서, 몇가지의 방법이 제안되어 있다.
- <13> 예를 들면, 고순도 회토류 금속의 제조방법으로서, 회토류 금속과 그 불화물을 함께 가열 용해시켜 산소를 제거하고, 뒤이어 고진공 중에서 재용해시킴으로써 탈불소하는 방법이 제안되어 있지만, 다량의 회토류 불화물을 첨가하기 때문에 도가니의 부식을 막기 위해서 탄탈 등의 도가니를 사용하지 않으면 안된다. 또, 불순물로서 혼입된 불소를 제거하기 위해서 재용해 처리를 할 필요가 있다.
- <14> 또한, 상술한 자석 스크랩과 회토류 합금을 미리 도가니 안에 함께 투입하여 가열 용해한 후, 플럭스와 스크랩을 첨가하여 자석용 합금을 제작하는 방법에서는, 첨가하는 플럭스량이 용해 원료의 40%에나 달하기 때문에, 미용해의 플럭스가 잔류하여 잉곳으로 들어갈 우려가 있다. 더욱이, 진공 배기 및 플럭스 첨가시에 플럭스가 비산하여 잉곳 중에 혼입됨으로써, 얻어진 자석의 자기 특성 및 표면 처리 특성에 악영향을 주는 문제가 있다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

- <15> 따라서, 본 발명은 회토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지를 용해 원료로 하여 고효율로, 또한 용해 수율을 향상시켜서 회토류 원소를 회수할 수 있는 회토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지의 재용해 방법, 이 방법으로 얻어지는 회토류 합금 및 회토류 소결 자석을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <16> 또한, 본 발명은 플럭스의 비산을 억제하고, 용해로 내의 오염을 억제하여, 회토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지를 용해 원료로 하여 고순도의 자석용 합금을 얻을 수 있는 회토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지의 재용해 방법, 이 방법으로 얻어지는 회토류 합금 및 회토류 소결 자석을 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

**발명의 구성 및 작용**

- <17> 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해서 예의 연구를 거듭한 결과, R-Fe-B계 회토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지(R:Y를 비롯한 회토류 원소, 바람직하게는 Pr, Nd, Tb, Dy에서 선택되는 1종 이상의 회토류 원소)를 재용해함에 있어서, 회토류를 함유하지 않는 R-Fe-B계 자석에 사용하는 원료 금속을 미리 도가니에 투입하여 가열

용해한 후, 희토류 원소를 함유하는 원료 금속과 R-Fe-B계 희토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지 및 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속의 할로겐화물을 함유하는 플럭스를 적량 첨가함으로써, 고효율로 희토류 원소를 회수할 수 있고, 용해 수율도 향상된다는 것을 알게되었다.

- <18> 또한, 본 발명자들은, 희토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지를 재용해함에 있어서, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속의 할로겐화물을 함유하는 평균 입경이 1 내지 50 $\mu$ m인 플럭스를 희토류 자석 구성 원소로 이루어지는 금속으로 싸고, 이것을 상기 희토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지를 함유하는 용융 금속 중에 첨가함으로써, 플럭스의 비산을 억제하고, 용해로 내의 오염을 억제하여 고순도의 자석 재료용 합금을 제작할 수 있다는 것을 알게되어 본 발명을 달성하기에 이르렀다.
- <19> 즉, 본 발명은,
- <20> (1) R-Fe-B계(R은 Y를 비롯한 희토류 원소, 바람직하게는 Pr, Nd, Tb, Dy에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 희토류 원소를 나타낸다) 희토류 자석 스크랩 및 /또는 슬러지를 용해 원료로서 재이용하기 위한 재용해 방법에 있어서, 우선 희토류를 함유하지 않는 자석 원료 금속을 용해로 도가니 안에 투입하여 가열 용해한 후, 이 용액에 희토류를 함유하는 원료 금속과 함께 상기 R-Fe-B계 희토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지를 전체 원료 금속의 0.1 내지 50중량% 첨가하고, 추가로 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속의 할로겐화물을 함유하는 플럭스를 전체 원료 금속의 0.01 내지 30중량%를 첨가하여 용해시키는 것을 특징으로 하는, R-Fe-B계 희토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지의 재용해 방법,
- <21> (2) R-Fe-B계(R은 Y를 비롯한 희토류 원소를 나타낸다) 희토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지를 용해 원료로서 재이용하기 위한 재용해 방법에 있어서, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속의 할로겐화물로 이루어지는 평균 입경이 1 내지 50 $\mu$ m인 플럭스를 희토류 자석 구성 원소로 이루어지는 금속으로 싸서 상기 희토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지를 함유하는 용융 메탈 중에 첨가하는 것을 특징으로 하는, R-Fe-B계 희토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지의 재용해 방법,
- <22> (3) 희토류를 함유하지 않는 자석 원료 금속을 용해로 도가니 안에 투입하여 가열 용해한 후, 이 용액에 희토류를 함유하는 원료 금속과 함께 R-Fe-B계 희토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지를 전체 원료 금속의 0.1 내지 50중량% 첨가하고, 추가로 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속의 할로겐화물을 함유하는 평균 입경 1 내지 50 $\mu$ m의 플럭스를 희토류 자석 원소로 이루어지는 금속으로 싸서 전체 원료 금속의 0.01 내지 30중량%를 첨가하여 용해시키는 것을 특징으로 하는, (2)에 기재된 R-Fe-B계 희토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지의 재용해 방법,
- <23> (4) 상기 금속이 Al, Cu, Fe에서 선택되는 1종 이상의 금속인 것을 특징으로 하는, (2) 또는 (3)에 기재된 R-Fe-B계 희토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지의 재용해 방법,
- <24> (5) 상기 방법에 의해 얻어진 것을 특징으로 하는 희토류 합금, 및
- <25> (6) 상기 희토류 합금을 이용한 희토류 소결 자석을 제공한다.
- <26> 이하, 본 발명에 관해 더욱 상세하게 설명한다.
- <28> 본 발명의 희토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지의 재용해 방법에 있어서, 희토류 자석으로서는 R-Fe-B계 희토류 자석을 사용하고, 이들 스크랩 및 슬러지(이하, 이것들을 고행 스크랩이라고 한다)로서는 희토류 소결 자석 제조 공정에서 발생하는 성형 누출 가루, 소결·특성 불량품, 가공 불량품, 도금 불량품 등의 스크랩이나, 가공·연삭 공정에서 발생하는 슬러지(가공·연삭 부스러기)를 이용할 수 있고, 주로 R-T-B조성(R은 Y를 비롯한 희토류 원소, 바람직하게는 Pr, Nd, Tb, Dy에서 선택되는 적어도 1종 이상의 희토류 원소, T는 Fe 또는 Fe와 그 밖의 적어도 1종 이상의 전이 금속)의 상을 포함한다. 스크랩의 조성은 용해 잉곳의 조성에 가깝지만, 자석 제조 공정에서 불가피하게 혼입되는 산소, 탄소, 질소를 통상 각각 0.05 내지 0.8중량%, 0.03 내지 0.1중량%, 0.002 내지 0.02중량% 함유한다.
- <29> 본 발명의 제1발명에 있어서, 상기 고행 스크랩을 재용해시켜 R-Fe-B계 자석 합금을 얻는 경우, 이 자석 합금이 소용의 조성이 되도록 희토류를 함유하지 않는 자석 원료 금속, 희토류를 함유하는 원료 금속, 상기 고행 스크랩을 준비하고, 우선 용해로 도가니에서 희토류를 함유하지 않는 금속을 미리 용해시키고, 이 용액에 다시 희토류를 함유하는 금속 및 고행 스크랩을 첨가하여 용해시킨다. 또한, 희토류를 함유하지 않는 금속으로서는 전해철, 페로보론, Co, Al등을 들 수 있고, 원하는 계합금이 되도록 조성을 조정하면 된다. 희토류를 함유하는



금속으로서는 Nd, Dy, Nd-Fe, Dy-Fe등을 들 수 있다.

- <30> 본 발명의 제2발명에 있어서도, 이들 용해 원료를 용해시키는 순서 등에 대해서는 적당히 선정되지만, 바람직하게는 희토류를 함유하지 않는 자석 원료 금속을 1500℃ 이상에서 용해시키고, 이 용액에 희토류를 함유하는 원료 금속 및 고형 스크랩을 첨가, 용해시킨다.
- <31> 이 경우, 본 발명에 있어서는 상기의 고형 스크랩을 첨가한 용해물에 플럭스를 첨가한다. 플럭스로서는 자석 구성 원소로 이루어지는 할로겐화물이 바람직하지만, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속의 1종 또는 2종 이상의 할로겐화물이어도 좋다. 할로겐으로서는 염소, 불소, 브롬, 요오드를 들 수 있고, 그 중에서도 불화물을 이용하는 것이 좋다. 예를 들면, NdF<sub>3</sub>, PrF<sub>3</sub>, DyF<sub>3</sub>, TbF<sub>3</sub>, MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, LiF, NaF, KF, NdCl<sub>3</sub>, PrCl<sub>3</sub>, DyCl<sub>3</sub>, TbCl<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, LiCl, NaCl, KCl, NdBr<sub>3</sub>, PrBr<sub>3</sub>, DyBr<sub>3</sub>, TbBr<sub>3</sub>, NdI<sub>3</sub>, PrI<sub>3</sub>, DyI<sub>3</sub>, TbI<sub>3</sub> 등의 할로겐화물 및 상기 중에서 선택되는 2종 이상의 혼합 할로겐화물이 사용된다.
- <32> 상기 플럭스의 첨가량은 전체 원료 금속(즉, 희토류를 함유하지 않는 자석 원료 금속 및 희토류를 함유하는 원료 금속의 합계)의 0.01 내지 30중량%이며, 특히 0.05 내지 10중량%가 바람직하다. 첨가량이 0.01중량% 미만일 때, 현저한 효과를 확인할 수 없다. 첨가량이 30중량%를 초과할 때는, 첨가한 플럭스와 도가니재가 반응하여 도가니 내벽을 부식시킨다. 또한, 첨가한 플럭스가 잉곳에 혼입되면, 소결 자석의 자기 특성 및 표면 처리 특성에 악영향을 끼친다.
- <33> 여기에서, 희토류 원소의 슬래그상으로서의 이행 및 가열 용해에 의한 발열 손실을 최저한으로 억제하기 위해서, 고형 스크랩은 희토류를 함유하지 않는 자석 원료 금속을 불활성 가스하 1500℃ 이상, 바람직하게는 1500 내지 1800℃에서 가열 용해한 후, 희토류를 함유하는 원료 금속 및 플럭스를 함께 첨가하고, 다시 1500℃ 이상, 바람직하게는 1500 내지 1800℃에서 용해시키는 것이 좋다. 특히 희토류 원소 중에서도 자원적으로 부족하고 고가인 디스프로슘은 안정된 산화물을 만들고, 슬래그상으로 이동하기 쉬우며, 증기압도 높기 때문에, 가열 용해 중의 손실도 크다. 따라서, 고형 스크랩을 희토류 함유 원료 금속과 함께 나중에 첨가함으로써, 스크랩 중의 희토류 원소의 손실을 억제할 수 있다.
- <34> 또한, 고형 스크랩은 희토류 함유 원료 금속 및 플럭스와 함께 전체 원료 금속의 0.1 내지 50중량%를 첨가하는 것이 좋고, 0.5 내지 30중량% 첨가하는 것이 더욱 바람직하다. 스크랩 투입량이 50중량%를 초과할 경우, 얻어지는 잉곳의 수율이 악화되기 때문에 바람직하지 않다.
- <35> 이 경우, 본 발명은 고형 스크랩을 함유하는 용융 금속 안에 플럭스를 첨가하는 것이지만, 본 발명의 제2발명은 플럭스의 첨가 방법에 특징이 있으며, 플럭스는 Al, Fe, Cu 등 자석 구성 원소로 이루어지는 금속, 바람직하게는 금속박으로 싸서 용융 금속에 첨가하는 것이다. 금속을 사용하지 않을 경우, 분말상의 플럭스가 비산하여 노내 및 잉곳을 오염시키는 경우가 있다. 자석 구성 원소 이외의 금속으로 싸는 경우, 합금내에 불순물로서 혼입되어 합금 조성이 안정하지 않다. 더욱이, 그 합금에 의해 얻어지는 자석의 자기 특성에 악영향을 끼치므로 바람직하지 않다. 또한, 금속박의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 0.1 내지 100μm인 것을 사용할 수 있다.
- <36> 첨가하는 플럭스는 상술한 바와 같이 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 금속에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속의 할로겐화물을 사용하고, 이것을 전체 용해물에 대해서 0.01 내지 30중량%, 더우기는 0.05 내지 10중량% 첨가하는 것이 바람직하고, 특히 희토류의 할로겐화물, 더우기는 불화물이 바람직하다.
- <37> 첨가하는 플럭스의 평균 입경은 1 내지 50μm, 바람직하게는 5 내지 20μm이고, 형상으로서는 분말인 것이 바람직하다. 플럭스의 평균 입경이 1μm미만인 경우, 노내 진공 배기시 및 플럭스 첨가시에 비산하여 노내 및 잉곳을 오염시키므로 바람직하지 않다. 플럭스의 평균 입경이 50μm보다 큰 경우, 첨가한 플럭스가 완전히 용융하지 않고, 도가니 내벽에 부착된 미용해의 플럭스가 용융 메탈로 들어가게 되므로 바람직하지 않다. 불순물로서 잉곳 안에 혼입된 플럭스는 자기 특성 및 표면 처리 특성에 악영향을 끼치기 때문에 바람직하지 않다.
- <38> 제2발명에 있어서는, 합금 원료의 희토류, 전해철, Co, 각 원소 등을 불활성 분위기하에서 1500℃ 이상, 바람직하게는 1500 내지 1800℃에서 고주파 용융시키고, 그 용융 상태를 유지한 채, 소망량의 희토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지를 첨가하는 동시에, 금속에 싸인 평균 입경 1 내지 50μm의 플럭스를 용융 금속 안에 첨가해서 다시 1500℃ 이상, 바람직하게는 1500 내지 1800℃에서 가열 용해시키고, 주형 등에 부어 합금을 제조하는 방법을 채용하는 것이 바람직하다. 그 수법에 의해, 용해 중의 플럭스의 비산을 막고, 합금 내로의 불소의 혼입을 억제할 수 있다.
- <39> 본 발명으로 얻어지는 합금 조성은 희토류 자석용 합금이지만, 특히 R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B계자석 합금이 바람직하고, 그 조성

으로서, R은 Y를 비롯한 희토류 원소이며, 바람직하게는 Pr, Nd, Tb, Dy에서 선택되는 1종 이상의 희토류 원소로서 합금 중에 27 내지 33중량% 포함되고, 아울러 잔부가 Fe 또는 Fe과 Fe이외의 철이 금속(Co, Cu, Al, Ti, Si, V, Mn, Ni, Nb, Zr, Ta, Cr, Mo, Hf), 및 6중량% 이하의 B를 함유하는 R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B계 합금 조성을 가지는 것이 바람직하다. 따라서, 이러한 합금 조성의 것을 얻을 경우, 플럭스를 싸는 금속에 대해서도 상기의 합금 조성에서 선택되는 금속이면 좋고, 형태로서는 금속박이 바람직하다. 구체적으로는, Al, Fe, Cu 또는 이들 합금에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 합금을 이용하는 것이 바람직하다.

<40> 본 발명으로 얻어진 합금은, 통상법에 의해 브라운 밀 등으로 기계 분쇄하고, 평균 입경 3 내지 10 $\mu$ m가 되도록 질소, 아르곤 가스 등의 불활성 가스에 의해 미분쇄(특히 제트 밀 등)하고, 자장 성형, 진공 또는 아르곤 분위기 중 1000 내지 1200 $^{\circ}$ C에서 소결하고, 필요에 따라 진공 또는 아르곤 분위기 중 400 내지 600 $^{\circ}$ C에서 시효 처리함으로써 희토류 소결 자석을 얻을 수 있다.

<41> <실시예>

<42> 이하, 실시예 및 비교예를 게시하고, 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기의 실시예로 제한되는 것이 아니다. 또한, 하기 예에서 특별히 언급하지 않는 한, %는 중량%를 나타낸다.

<43> [실시예 1]

<44> 출발원료로서 Nd, Dy, 전해철, Co, 페로보론, Al 및 희토류 자석 스크랩(30Nd-3Dy-BAL, Fe-3.5Co-1.1B-0.2Al)을 사용했다. 이들 원료를 중량비(%)로 26Nd-1.5Dy-BAL, Fe-1Co-1.1B-0.2Al의 조성이 되도록 원료를 조정했다.

<45> 처음에 전해철, Co, 페로보론, Al 원료를 고주파 용해로 도가니 안에 투입하고, Ar 분위기 중에서 고주파 유도 가열에 의해 용해시켰다. 그 후, 용융 메탈의 온도가 1500 $^{\circ}$ C 이상이 된 것을 확인한 후, Nd, Dy 원료 금속과 함께 5%의 희토류 자석 스크랩을 첨가했다. 동시에, 플럭스로서 10%의 NdF<sub>3</sub>(평균 입경 5  $\mu$ m)을 첨가했다. 첨가 후, 수분간 정치하고, 용탕의 온도가 1500 $^{\circ}$ C 이상이 된 것을 확인한 후, 용탕을 동체의 주형 안에 부어서 자석용 합금을 얻었다. 표 1에 용해 실적을 나타낸다. 용해 수율은 99.1%였다. 얻어진 잉곳의 조성은 원료 배합 조성과 거의 바뀌지 않고, 그 불소 농도는 100ppm 이하였다.

**표 1**

<46>	스크랩 첨가량(%)	플럭스 첨가량(%)	수율(%)	Nd(%)	Dy(%)	Al(%)	F(ppm)
	0.0	0	99.2	25.9	1.49	0.22	<100
	5.0	10	99.1	25.8	1.50	0.22	<100

<47> 상기 잉곳을 이용하여 조분쇄한 후, 다시 질소 기류 중에서 제트 밀로 미분쇄해서 평균 입경 3 $\mu$ m 정도의 미분말을 얻었다. 그 후, 이들 미분말을 성형 장치의 금형에 충전하여 12kOe의 자계 중으로 배향시키고, 자계에 대해서 수직 방향으로 1ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 프레스 성형했다. 얻어진 성형체를 1100 $^{\circ}$ C에서 2시간, Ar 분위기 중에서 소결한 후 냉각시키고, 500 $^{\circ}$ C에서 1시간, Ar 분위기 중에서 열처리하여 영구 자석재료를 제작했다. 얻어진 소결 자석의 자기 특성을 측정할 바, 희토류 자석 스크랩을 첨가하지 않은 동일 조성의 소결 자석과 동등한 특성을 나타냈다(표 2).

<48> 또한, 얻어진 소결 자석을 목적의 형상으로 성형·절단한 후, Ni 도금을 실시하고, 내식성 시험을 행한 바, 그 특성에 현저한 영향은 없었다.

**표 2**

<49>	스크랩 첨가량(%)	플럭스 첨가량(%)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Br(kG)	iHc(kOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)
	0.0	0	7.49	13.45	12.5	43
	5.0	10	7.50	13.48	12.4	43

<50> [비교예1]

<51> 출발원료로서 Nd, Dy, 전해철, Co, 페로보론, Al 및 희토류 자석 스크랩(30Nd-3Dy-BAL.Fe-3.5Co-1.1B-0.2Al)을 사용했다. 이들 원료를 중량비(%)로 26Nd-1.5Dy-BAL.Fe-1Co-1.1B-0.2Al의 조성이 되도록 원료를 조정했다.

<52> 처음에 전해철, Co, 페로보론, Al 원료를 고주파 용해로 도가니 안에 투입하고, Ar 분위기 중에서 고주파 유도 가열에 의해 용해시켰다. 그 후, 용융 메탈의 온도가 1500℃ 이상이 된 것을 확인한 후, Nd, Dy 원료 금속과 함께 25%의 희토류 자석 스크랩을 첨가했다. 첨가 후, 수분간 정치하고, 용탕의 온도가 1500℃ 이상이 된 것을 확인한 후, 용탕을 동체의 주형 안에 부어서 자석용 합금을 얻었는데, 잉곳의 희수 수율은 86.5%였다.

<53> [비교예2]

<54> 출발원료로서 Nd, Dy, 전해철, Co, 페로보론, Al 및 희토류 자석 스크랩(30Nd-3Dy-BAL.Fe-3.5Co-1.1B-0.2Al)을 사용했다. 이들 원료를 중량비(%)로 26Nd-1.5Dy-BAL.Fe-1Co-1.1B-0.2Al의 조성이 되도록 원료를 조정했다.

<55> 처음에 전해철, Co, 페로보론, Al 원료 및 5%의 희토류 자석 스크랩을 고주파 용해로 도가니 안에 투입하고, Ar 분위기 중에서 고주파 유도 가열에 의해 용해시켰다. 그 후, 용융 메탈의 온도가 1500℃ 이상이 된 것을 확인한 후, Nd, Dy 원료 금속을 첨가했다. 동시에, 플럭스로서 10%의 NdF<sub>3</sub>(평균 입경 5μm)을 첨가했다. 첨가 후 수분간 정치하고, 용탕의 온도가 1500℃ 이상이 된 것을 확인한 후, 용탕을 동체의 주형 안에 부어서 자석용 합금을 얻었다. 용해 실적을 표 3에 나타낸다. 용해 수율은 98.5%였다. 얻어진 잉곳의 조성은 원료 배합 조성보다 Dy농도로 약 0.2% 낮았다. 불소 농도에 대해서는 100ppm이하였다.

**표 3**

스크랩 첨가량(%)	플럭스 첨가량(%)	수율(%)	Nd(%)	Dy(%)	Al(%)	F(ppm)
5.0	10	98.5	25.8	1.31	0.22	<100

<57> [비교예3]

<58> 출발원료로서 Nd, Dy, 전해철, Co, 페로보론, Al 및 희토류 자석 스크랩 (30Nd-3Dy-BAL.Fe-3.5Co-1.1B-0.2Al)을 사용했다. 이들 원료를 중량비(%)로 26Nd-1.5Dy-BAL.Fe-1Co-1.1B-0.2Al의 조성이 되도록 원료를 조정했다.

<59> 처음에 전해철, Co, 페로보론, Al 원료를 고주파 용해로 도가니 안에 투입하고, Ar 분위기 중에서 고주파 유도 가열에 의해 용해시켰다. 그 후, 용융 메탈의 온도가 1500℃ 이상이 된 것을 확인한 후, Nd, Dy 원료 금속과 함께 5%의 희토류 자석 스크랩을 첨가했다. 동시에, 플럭스로서 40%의 NdF<sub>3</sub>(평균 입경 5μm)을 첨가했다. 첨가 후, 수분간 정치하고, 용탕의 온도가 1500℃ 이상이 된 것을 확인한 후, 용탕을 동체의 주형 안에 부어서 자석용 합금을 얻었다. 용해 실적을 표 4에 나타낸다. 용해 수율은 99.0%였다. 얻어진 잉곳의 조성은 원료 배합 조성보다 대부분 일치했지만, 그 불소 농도는 5320ppm이었다.

**표 4**

스크랩 첨가량(%)	플럭스 첨가량(%)	수율(%)	Nd(%)	Dy(%)	Al(%)	F(ppm)
5.0	40	99.0	25.8	1.48	0.21	5320

<61> 상기 잉곳을 이용하여 조분쇄한 후, 다시 질소 기류 중에서 제트 밀로 미분쇄해서 평균 입경 3μm 정도의 미분말을 얻었다. 그 후, 이들 미분말을 성형 장치의 금형에 충전하고, 12kOe의 자계 중에서 배향시키고, 자계에 대해서 수직 방향으로 1ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 프레스 성형했다. 얻어진 성형체를 1100℃에서 2시간, Ar 분위기 중에서 소결한 후, 냉각하고, 500℃에서 1시간, Ar 분위기 중에서 열처리하여 영구 자석 재료를 제작했다. 얻어진 소결 자석의 자기 특성을 측정할 때, 희토류 자석 스크랩을 첨가하지 않은 동일 조성의 소결 자석과 비교해서 잔류 자속 밀도 및 보자력 모두 낮았다(표 5).

<62> 또한 얻어진 소결 자석을 목적의 형상으로 정형·절단한 후, Ni 도금을 실시하고, 내식성 시험을 행한 바, 희토류 자석 스크랩을 첨가하지 않고 있는 동일 조성의 소결 자석과 비교해서 녹이 많이 발생했다



표 5

<63>

스크랩 첨가량(%)	플럭스 첨가량(%)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Br(kG)	iHc(kOe)	(BH)max (MGOe)
5.0	40	7.50	13.25	10.9	41

<64> [실시에 2]

<65> 출발원료로서 Nd, Dy, 전해철, Co, 페로보론, Al 및 희토류 자석 스크랩(30Nd-3Dy-BAL.Fe-3.5Co-1.1B-0.2Al)을 사용했다. 이들 원료를 중량비(%)로 26Nd-1.5Dy-BAL.Fe-1Co-1.1B-0.2Al의 조성이 되도록 원료 조정했다.

<66> 처음에 전해철, Co, 페로보론을 고주파 용해로 도가니(알루미나제) 안에 투입하고, Ar 분위기 중에서 고주파 유도 가열에 의해 용해시켰다. 그 후, 용융 메탈의 온도가 1500℃ 이상이 된 것을 확인한 후, Nd, Dy 원료 금속과 함께 5%의 희토류 자석 스크랩을 첨가했다. 동시에, 플럭스로서 평균 입경이 5 $\mu$ m인 NdF<sub>3</sub>가루 10%를 Al박(두께 15 $\mu$ m)으로 싸서 첨가했다. 첨가 후, 수분간 정치하고, 용탕의 온도가 1500℃ 이상이 된 것을 확인한 후, 용탕을 동체의 주형 안에 부어서 자석용 합금을 얻었다. 표 6에 용해 실적을 나타낸다. 얻어진 잉곳의 조성은 원료 배합 조성과의 거의 바뀌지 않고, 그 불순물로서의 플럭스의 혼입은 확인되지 않았다. 또한, 도가니 내벽의 부식도 확인되지 않았다.

표 6

<67>

스크랩 첨가량(%)	플럭스 첨가량(%)	수율(%)	Nd(%)	Dy(%)	Al(%)	F(ppm)
5.0	5	99.1	25.8	1.50	0.22	<100

<68> 상기 잉곳을 이용하여 조분쇄한 후, 다시 질소 기류 중에서 제트 밀로 미분쇄하여 평균 입경 3 $\mu$ m 정도의 미분말을 얻었다. 그 후, 이들 미분말을 성형 장치의 금형에 충전하여, 12kOe의 자계 중으로 배향시키고, 자계에 대해서 수직 방향으로 1ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 프레스 성형했다. 얻어진 성형체를 1100℃에서 2시간, Ar 분위기 중에서 소결한 후, 냉각하고, 500℃에서 1시간, Ar 분위기 중에서 열처리하여 영구 자석 재료를 제작했다. 그 결과, 양호한 자기 특성을 얻을 수 있었다(표 7).

<69> 다시 얻어진 소결 자석을 목적의 형상으로 정형·절단한 후, Ni 도금을 실시하고, 내식성 시험을 행한 바, 그 특성에 현저한 영향은 없었다.

표 7

<70>

$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Br(kG)	iHc(kOe)	(BH)max (MGOe)
7.50	13.48	12.4	43

<71> [비교예 4]

<72> 출발원료로서 Nd, Dy, 전해철, Co, 페로보론, Al 및 희토류 자석 스크랩(30Nd-3Dy-BAL.Fe-3.5Co-1.1B-0.2Al)을 사용했다. 이들 원료를 중량비(%)로 26Nd-1.5Dy-BAL.Fe-1Co-1.1B-0.2Al의 조성이 되도록 원료 조정했다.

<73> 처음에 전해철, Co, 페로보론을 고주파 용해로 도가니(알루미나제)내에 투입하고, Ar 분위기 중에서 고주파 유도 가열에 의해 용해시켰다. 그 후, 용융 메탈의 온도가 1500℃ 이상이 된 것을 확인한 후, Nd, Dy 원료 금속과 함께 5%의 희토류 자석 스크랩을 첨가했다. 동시에, 플럭스로서 평균 입경이 0.5 $\mu$ m인 NdF<sub>3</sub>가루 10%를 Al박으로 싸서 첨가했다. 첨가 후, 수분간 정치하고, 용탕의 온도가 1500℃ 이상이 된 것을 확인한 후, 용탕을 강철의 주형 안에 부어서 자석용 합금을 얻었다. 표 8에 용해 실적을 나타낸다. 용해 수율은 95.2%였다. 불순물 불소 농도에는 현저한 변화는 없었다. 또한, 용해 후의 노내에는 NdF<sub>3</sub>가루가 비산하여 화로벽에 부착되어 있었다.

표 8

<74>

스크랩 첨가량(%)	플럭스 첨가량(%)	수율(%)	Nd(%)	Dy(%)	Al(%)	F(ppm)
5.0	0.5	95.2	25.6	1.41	0.25	100

<75> [비교예 5]

<76> 출발원료로서 Nd, Dy, 전해철, Co, 페로보론, Al 및 희토류 자석 스크랩(30Nd-3Dy-BAL.Fe-3.5Co-1.1B-0.2Al)을 사용했다. 이들 원료를 중량비(%)로 26Nd-1.5Dy-BAL.Fe-1Co-1.1B-0.2Al의 조성이 되도록 원료 조정했다.

<77> 처음에 전해철, Co, 페로보론, Al 원료를 고주파 용해로 도가니(알루미늄제) 안에 투입하고, Ar 분위기 중에서 고주파 유도 가열에 의해 용해시켰다. 그 후, 용융 메탈의 온도가 1500℃ 이상이 된 것을 확인한 후, Nd, Dy 원료 금속과 함께 5%의 희토류 자석 스크랩을 첨가했다. 동시에, 플럭스로서 평균 입경이 500 $\mu$ m인 NdF<sub>3</sub>가루 10%를 Al박으로 싸서 첨가했다. 첨가 후, 수분간 정치하고, 용탕의 온도가 1500℃ 이상이 된 것을 확인한 후, 용탕을 동체의 주형 안에 부어서 자석용 합금을 얻었다. 표 9에 용해 실적을 나타낸다. 용해 수율은 98.5%였다. 불순물 불소 농도는 350ppm이었다. 또, 용해 후, 도가니 내벽에 미용해의 NdF<sub>3</sub>가 편석되어 있었다. 또한, 용해 후의 도가니 내벽은 불화물과의 반응에 의해 부식되어 있었다.

<78> 상기 잉곳을 이용해서, 실시예 2와 동일한 방법으로 영구 자석 재료를 제작했다. 얻어진 자석의 자기 특성을 측정할 바, 보자력으로 5000e 저하했다.

<79> 다시 그 소결 자석을 목적의 형상으로 정형·절단한 후, Ni 도금을 실시하고, 내식성 시험을 행한 바, 핀홀로부터의 적녹이 많이 발생했다.

표 9

<80>

스크랩 첨가량(%)	플럭스 첨가량(%)	수율(%)	Nd(%)	Dy(%)	Al(%)	F(ppm)
5.0	500	98.5	25.8	1.42	0.21	350

**발명의 효과**

<81> 본 발명의 제1발명에 따르면, 희토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지에 함유되어 있는 전체 원소를 동시에 리사이클하는 것이 가능하며, 용해시에 발생하는 슬래그와 용융 메탈의 분리성을 향상시켜 높은 수율로 용해 잉곳을 얻는 것을 가능하게 한다. 또한, 종래의 처리방법과 비교해도 공정은 단순하고, 경제적으로 처리가 가능하기 때문에 산업상 그 이용가치는 대단히 높다.

<82> 본 발명의 제2발명에 따르면, 희토류 자석 스크랩 및/또는 슬러지의 재용해에 있어서, 그 회수 수율을 향상시키기 위해서 필요 불가결한 플럭스를 첨가할 때에 플럭스에 의한 노내 및 잉곳의 오염을 저감하여 고품질의 자석 재료용 합금을 제조할 수 있다.