(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0053497
(43) 공개일자 2023년04월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01F 41/02 (2006.01) *B22F 9/04* (2006.01)
C22C 12/00 (2006.01) *C22C 22/00* (2006.01)
H01F 1/047 (2006.01) *H01F 1/08* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01F 41/0266 (2013.01)
B22F 9/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0087750
(22) 출원일자 2022년07월15일
심사청구일자 2022년07월15일
(30) 우선권주장
1020210136853 2021년10월14일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
최철진
경상남도 창원시 성산구 창원천로94번길 19 더시티세븐자이아파트 103동 1402호
김종우
경상남도 창원시 성산구 원이대로 495
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 피씨알

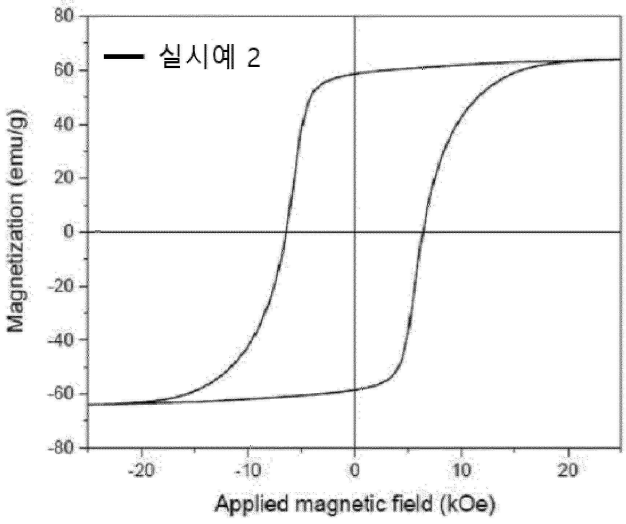
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **Mn-Bi 계 수지자석 제조 방법 및 이로부터 제조된 Mn-Bi 계 수지자석**

(57) 요 약

본 발명은 Mn-Bi 계 자성상 분말 표면에 고분자 코팅을 형성함으로써 자기적 특성이 우수한 Mn-Bi 계 수지자석을 제공할 수 있는 Mn-Bi 계 수지자석 제조 방법 및 이로부터 제조된 Mn-Bi 계 수지자석을 제공한다.

대 표 도 - 도7



(52) CPC특허분류
C22C 12/00 (2013.01)
C22C 22/00 (2013.01)
H01F 1/047 (2013.01)
H01F 1/083 (2013.01)
B22F 2009/043 (2013.01)
(72) 발명자
박지훈
경상남도 창원시 성산구 창원천로94번길 19
김남규
경상남도 창원시 성산구 중앙대로 89

전한국
경상남도 사천시 사남면 월성1길 89

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415180042
과제번호	20192010106850
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지수요관리핵심기술개발(에특)
연구과제명	IE4급 전동기용 자성재료 기술개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국재료연구원
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.10.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

비전도성 고분자로 표면이 코팅된 Mn-Bi 계 자성상 분말을 제조하는 단계; 및

상기 비전도성 고분자로 표면이 코팅된 Mn-Bi 계 자성상 분말을 가압성형하는 단계;를 포함하는 Mn-Bi 계 수지자석 제조 방법으로서,

상기 혼합물에 있어서, 상기 Mn-Bi 계 자성상 분말 100 중량부에 대하여 상기 비전도성 고분자는 0.5 중량부 내지 5 중량부로 포함되는 것인 Mn-Bi 계 수지자석 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 비전도성 고분자로 표면이 코팅된 Mn-Bi 계 자성상 분말은

Mn-Bi 계 자성상 분말, 비전도성 고분자 및 용제를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계; 및

상기 용제를 증발시키는 단계;로 제조되는 것인 Mn-Bi 계 수지자석 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 혼합물을 제조하는 단계는 20 ℃ 내지 80 ℃의 온도에서 수행되는 것인 Mn-Bi 계 수지자석 제조 방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 증발은 진공 조건에서 수행되는 것인 Mn-Bi 계 수지자석 제조 방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 혼합물을 제조하는 단계 이전에, 상기 Mn-Bi 계 자성상 분말을 탈자하는 단계;를 더 포함하는 것인 Mn-Bi 계 수지자석 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 탈자하는 단계는 상기 Mn-Bi 계 자성상 분말에 인가되는 자장의 방향을 반복적으로 변화시키는 동시에 자장의 세기를 점차 감소시키는 것인 Mn-Bi 계 수지자석 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 가압성형은 20 ℃ 내지 350 ℃의 온도에서 수행되는 것인 Mn-Bi 계 수지자석 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 가압성형은 3 분 내지 15 분 동안 수행되는 것인 Mn-Bi 계 수지자석 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 가압성형은 50 MPa 내지 500 MPa의 압력을 상기 혼합물에 가하여 수행되는 것인 Mn-Bi 계 수지자석 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조되고,

최대자기에너지적((BH)max)이 3 MGOe 이상인 Mn-Bi 계 수지자석.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 명세서는 2021년 10월 14일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2021-0136853호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 발명에 포함된다.

[0002] 본 발명은 Mn-Bi 계 수지자석 제조 방법 및 이로부터 제조된 Mn-Bi 계 수지자석에 관한 것이다. 구체적으로, 자기적 특성이 우수한 Mn-Bi 계 수지자석 제조 방법 및 이로부터 제조된 Mn-Bi 계 수지자석에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 화석연료의 고갈과 환경오염 문제로 인하여 이를 해결하기 위한 그린에너지에 대한 관심이 높아지고 있다. 이에 따라 친환경적인 풍력발전기, 전기 및 하이브리드 자동차 등에 쓰이는 고성능 영구자석의 수요가 급격히 증가하고 있다.

[0004] 영구자석은 전자장치, 정보 통신, 의료, 공작 기계 분야, 산업용 자동차용 모터 등 광범위한 분야에 응용되고 있다. 특히, 전기 자동차의 보급 증가, 산업분야에서의 에너지 절약 및 발전 효율 향상에 대한 요구로 인하여 특성이 뛰어난 영구자석 개발에 대한 기대가 높아지고 있다.

[0005] 하지만 현재 영구자석 분야에서 널리 쓰이는 희토류계 원소는 전량 수입에 의존하고 있으며, 희토류 자원 보유국에서 희토류 원소를 전략소재화 함에 따라 가격과 공급의 불안정성에 대한 문제가 큰 이슈가 되고 있다. 또한 희토류 영구자석은 고온영역에서 보자력이 급격하게 감소하는 자기적 특성으로 하이브리드 및 전기자동차 모터 구동용 영구자석 등과 같은 고온영역에서의 활용은 한계가 있다.

[0006] 따라서 최근 미국, 중국, 일본을 중심으로 희토류계 원소를 쓰지 않고 고온영역에서 높은 보자력을 지니는 영구자석에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 비희토류 영구자석 중 Mn계 영구자석, 특히 Mn-Bi 계 영구자석은 이론적 최대 에너지적이 18 MGOe에 이르고, 온도가 올라갈수록 보자력이 증가하는 자기적 특성을 지니고 있어 고온용 영구자석으로 기존의 영구자석을 대체할 강력한 후보이다.

[0007] 그러나 이러한 Mn-Bi 계 영구자석을 제조함에 있어, Mn-Bi의 높은 반응성으로 인해 공정 중 공기와의 접촉에 의한 발화 및 그에 의한 분말의 소실, 산화에 의한 자기적 특성의 열화 등은 산업적 활용성의 저하에 따른 응용의

한계로 이어지고 있어, Mn-Bi 계 영구자석의 제조가 용이한 방안이 반드시 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 Mn-Bi 계 자성 분말의 특성 열화를 최소화하는 Mn-Bi 계 수지자석의 제조방법 및 이로부터 제조된 자기적 특성이 우수한 Mn-Bi 계 수지자석을 제공하는 것이다.

[0009] 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

[0010] 본 발명의 일 측면에 따르면, 비전도성 고분자로 표면이 코팅된 Mn-Bi 계 자성상 분말을 제조하는 단계; 및 상기 비전도성 고분자로 표면이 코팅된 Mn-Bi 계 자성상 분말을 가압성형하는 단계;를 포함하는 Mn-Bi 계 수지자석 제조 방법으로서, 상기 혼합물에 있어서, 상기 Mn-Bi 계 자성상 분말 100 중량부에 대하여 상기 비전도성 고분자는 0.5 중량부 내지 5 중량부로 포함되는 것인 Mn-Bi 계 수지자석 제조 방법이 제공된다.

[0011] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 방법으로 제조되고, 최대자기에너지적((BH)max)이 3 MGOe 이상인 Mn-Bi 계 수지자석이 제공된다.

발명의 효과

[0012] 본 발명의 일 구현예에 따른 Mn-Bi 계 수지자석 제조 방법은 Mn-Bi 계 자성상 분말 표면에 고분자 코팅을 형성하여 Mn-Bi 계 자성상 분말을 보호함으로써, 공정 중의 자성상 분말의 발화를 방지하고 특성 저하를 최소화할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 구현예에 따른 Mn-Bi 계 수지자석 제조 방법은 소량의 고분자를 포함하여 Mn-Bi 계 자성상 분말의 안정성을 확보하면서도 특히 고온에서도 자기적 특성이 우수한 Mn-Bi 계 수지자석을 제공할 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 구현예에 따른 Mn-Bi 계 수지자석 제조 방법은 Mn-Bi 계 자성상 분말 표면에 고분자 코팅을 균일하게 형성할 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 구현예에 따른 Mn-Bi 계 수지자석은 최대자기에너지적과 같은 자기적 특성이 매우 우수할 수 있다.

[0016] 본 발명의 효과는 상술한 효과로 한정되는 것은 아니며, 언급되지 아니한 효과들은 본원 명세서로부터 당업자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1에는 제조예 1에서 제조한 Mn-Bi 계 자성상 분말의 자기이력곡선을 나타내었다.

도 2에는 제조예 2에서 제조한 코팅된 Mn-Bi 계 자성상 분말의 자기이력곡선을 나타내었다.

도 3에는 제조예 3에서 제조한 코팅된 Mn-Bi 계 자성상 분말의 자기이력곡선을 나타내었다.

도 4에는 제조예 4에서 제조한 코팅 Mn-Bi 계 자성상 분말의 자기이력곡선을 나타내었다.

도 5에는 제조예 5에서 제조한 코팅 Mn-Bi 계 자성상 분말의 자기이력곡선을 나타내었다.

도 6에는 실시예 1에서 제조한 Mn-Bi 계 수지자석의 자기이력곡선을 나타내었다.

도 7에는 실시예 2에서 제조한 Mn-Bi 계 수지자석의 자기이력곡선을 나타내었다.

도 8에는 실시예 3에서 제조한 Mn-Bi 계 수지자석의 자기이력곡선을 나타내었다.

도 9에는 실시예 4에서 제조한 Mn-Bi 계 수지자석의 자기이력곡선을 나타내었다.

도 10에는 실시예 5에서 제조한 Mn-Bi 계 수지자석의 자기이력곡선을 나타내었다.

도 11에는 비교예 1에서 제조한 Mn-Bi 계 자석의 자기이력곡선을 나타내었다.

도 12에는 제조예 6에서 제조한 Mn-Bi 계 수지자석의 자기이력곡선을 나타내었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 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.

[0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0020] 본원 명세서 전체에서, 용어 "Mn-Bi 계 수지자석"은 수지가 포함된 Mn-Bi 계 수지자석으로, 구체적으로 수지가 표면에 코팅된 Mn-Bi 계 자성상 분말을 포함하는 Mn-Bi 계 자석을 의미할 수 있다.

[0021] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0022] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 비전도성 고분자로 표면이 코팅된 Mn-Bi 계 자성상 분말을 제조하는 단계; 및 상기 비전도성 고분자로 표면이 코팅된 Mn-Bi 계 자성상 분말을 가압성형하는 단계;를 포함하는 Mn-Bi 계 수지자석 제조 방법으로서, 상기 혼합물에 있어서, 상기 Mn-Bi 계 자성상 분말 100 중량부에 대하여 상기 비전도성 고분자는 0.5 중량부 내지 5 중량부로 포함되는 것인 Mn-Bi 계 수지자석 제조 방법이 제공된다.

[0023] 본 발명의 일 구현예에 따른 Mn-Bi 계 수지자석 제조 방법은 Mn-Bi 계 자성상 분말 표면에 균일한 고분자 코팅을 형성하여 Mn-Bi 계 자성상 분말을 보호함으로써, 공정 중의 자성상 분말의 특성 저하를 최소화할 수 있고, 소량의 고분자를 포함하여 Mn-Bi 계 자성상 분말의 안정성을 확보하면서도 자기적 특성이 특히 고온에서도 우수한 Mn-Bi 계 수지자석을 제공할 수 있다.

[0024] 이하, 본 발명의 일 구현예에 따른 Mn-Bi 계 수지자석의 제조 방법을 순서에 따라 구체적으로 설명한다.

[0025] 우선, Mn-Bi 계 자성상 분말을 준비할 수 있다. 상기 Mn-Bi 계 자성상 분말은 판매되는 것을 구입할 수 있으며, 해당 기술 분야에서 널리 사용되는 방법을 이용하여 직접 제조하여 사용할 수도 있다.

[0026] 본 발명의 일 구현예에 따르면, Mn-Bi 계 자성상 분말을 제조하는 방법 자체는 제한되지 않으며, 예를 들어 다음과 같은 방법으로 제조할 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 Mn-Bi 계 자성상 분말을 제조하는 단계는, Mn-Bi 계 자성상 합금을 제조하는 단계; 상기 Mn-Bi 계 자성상 합금을 분쇄하여 Mn-Bi 계 자성상 조분말을 제조하는 단계; 및 상기 Mn-Bi 계 자성상 조분말을 미분화하여 Mn-Bi 계 자성상 분말을 제조하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 먼저 상기 Mn-Bi 계 자성상 합금을 제조하는 것일 수 있다. 구체적으로, 유도가열용해법으로서 Mn 계 물질 및 Bi 계 물질을 포함하는 원료를 용융하여 혼합 용융액을 제조하고, 상기 혼합 용융액을 급속응고시켜 Mn-Bi 계 모합금(ingot)을 제조한 다음, 상기 Mn-Bi 계 모합금을 어닐링하여 Mn-Bi 계 자성상 합금을 제조하는 것일 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 혼합 용융액을 제조함에 있어 상기 용융은 545 K 내지 1500 K의 온도에서 수행하는 것일 수 있다. 상기 용융은 유도가열 공정, 아크-용융(arc-melting) 공정, 기계화학적(mechanochemical) 공정, 및 소결 공정 중에서 선택된 1종 이상의 방법으로 수행하는 것일 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 원료는 분말상일 수 있으며, 구체적으로 Mn 계 물질 및 Bi 계 물질은 Mn 금속 분말 및 Bi 금속 분말일 수 있고, 상기 원료는 Mn 계 물질 및 Bi 계 물질 외에 다른 금속 및/또는 비금속 물질, 및 불가피한 불순물을 포함하는 것일 수 있다. 즉, 상기 원료는 Mn 금속 분말 및 Bi 금속 분말을 혼합하여 준비되는 것일 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 원료는 Mn 계 물질 및 Bi 계 물질 외에도 다른 물질을 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 원료는 Mn 계 물질 및 Bi 계 물질 외에 Sn, Mg, Sb 등의 다른 금속 물질 및/또는 비금속 물질을 1종 이상 포함하는 것일 수 있고, 이러한 금속 원소 및 비금속 원소의 종류 및 첨가량은 제조하는 수지자석의 목적에 따라 조절될 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 혼합 용융액을 어닐링하여 Mn-Bi 계 자성상 합금을 제조함에 있어, 상기 어닐링은 비활성 분위기, 예를 들어, Ar 분위기에서, 400K 이상 700K 이하의 온도에서 24 시간 이상 96 시간 이하 동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 500K 이상 600K 이하의 온도에서, 48 시간 이상 84 시간 이하 동안, 구체적으로 573K의 온도에서 72시간 동안 수행될 수 있다. 상기 어닐링을 통하여 Mn-Bi 계 자성상 합금을 얻을 수

있다.

[0033] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 Mn-Bi 계 자성상 합금의 조성은 Mn_xBi_{1-x} 이고, 상기 x는 0.4 내지 0.7, 0.5 내지 0.6 또는 0.55 내지 0.56일 수 있다. 상기 자성상 합금의 조성은 Mn 및 Bi의 원자비 기준으로 상기 조성을 만족하도록 원료를 준비함으로써 조절될 수 있으며, 구체적으로는 상기 조성을 만족하도록 Mn 및 Bi의 원자비를 고려하여 Mn 금속 분말 및 Bi 금속 분말을 혼합하여 원료를 준비함으로써 조절되는 것일 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 그 다음으로 상기 Mn-Bi 계 자성상 합금을 분쇄하여 Mn-Bi 계 자성상 조분말을 제조할 수 있다. "조분말"이란, 입자가 크고 거친 분말을 의미하는 것일 수 있다. 상기 Mn-Bi 계 자성상 합금을 미분화하기 전에 중간 단계로서 합금을 분쇄하는 단계일 수 있다.

[0035] 상기 분쇄는 해당 기술분야에서 일반적인 분쇄 방법을 이용하여 수행할 수 있다. 예를 들어 파쇄 및 시빙(sieving)하여 일정 크기 미만, 예를 들면 약 25 μm 내지 150 μm 이하의 조분말을 얻을 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 Mn-Bi 계 자성상 조분말을 미분화하여 Mn-Bi 계 자성상 분말을 제조할 수 있다. 상기 Mn-Bi 계 자성상 분말은 예를 들어 입경이 D50의 경우 2.5 μm 내지 4 μm일 수 있다.

[0037] 즉, 입경 약 25 μm 내지 150 μm의 조분말을 볼밀링으로 미분화하여 상기 입도 분포를 만족하는 Mn-Bi 계 자성상 분말을 제조할 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 미분화하는 단계는, 3 시간 내지 21 시간동안 Mn-Bi 계 자성상 조분말을 볼밀링하여 수행하는 것일 수 있고, 상기 볼밀링은 저에너지 볼밀링일 수 있으며, 100 rpm 내지 300 rpm의 조건으로 수행되는 것일 수 있고, 볼은 Φ3 내지 Φ7일 수 있다. 또한, 볼은 상기 Mn-Bi 계 자성상 조분말 대 상기 볼의 중량비가 약 10:1이 되도록 투입되어 볼밀링이 진행되는 것일 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 Mn-Bi 계 자성상 분말을 이용하여 후술하는 바와 같이 혼합물을 제조하는 단계 이전에, 상기 Mn-Bi 계 자성상 분말을 탈자하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0040] 한편, Mn-Bi 계 자성상 분말은 분말 입자가 각각 자성을 띠어 응집될 수 있고, 응집된 상태로 비전도성 고분자 코팅을 형성하는 경우 분말 입자 각각의 표면에 개별적으로 코팅이 형성되지 않아 균질한 코팅이 이루어지지 않으므로 자성상 분말 보호의 효과가 다소 열등할 수 있는 바, 후술하는 바와 같이 혼합물을 제조하는 단계 이전에 탈자(demagnetization)하는 단계를 더 포함할 수 있다. 탈자 공정을 통해 분말 입자 응집체를 개별적인 입자로 분리하여 줄 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 탈자하는 단계는 Mn-Bi 계 자성상 분말을 밀폐용기에 장입하고 방향 및 세기를 변화시키면서 자장을 인가하는 조건에서 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 탈자하는 단계는 Mn-Bi 계 자성상 분말에 일 방향의 자장을 인가하고, 이후 반대 방향의 더 작은 세기의 자장을 인가하고, 이후 일 방향의 보다 더 작은 세기의 자장을 인가하는 공정을 반복함으로써 수행되는 것일 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 탈자하는 단계는 Mn-Bi 계 자성상 분말에 인가되는 자장의 방향을 반복적으로 변화시키는 것일 수 있고, 동시에 자장의 세기를 점차 감소시키는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 자장의 방향은 일 방향 및 반대 방향을 반복적으로 변화시키는 것일 수 있고, 자장의 세기는 약 80 % 내지 99 %, 또는 약 95%의 감소율로 감소시키는 것일 수 있다.

[0043] 예를 들어, Mn-Bi 계 자성상 분말을 밀폐용기에 장입한 다음, 2.5 T의 자장을 걸어준 후, 방향이 반대이고 2.5 T의 약 95% 세기인 -2.38 T의 자장을 걸어주고, 다시 2.38T의 약 95 % 세기인 2.26 T의 자장을 걸어주고, 방향이 반대이고 2.26 T의 약 95% 세기인 -2.14T의 자장을 걸어 주는 과정을 반복하여 수행하는 것일 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 탈자 공정은 Mn-Bi 계 자성상 분말이 충분히 흩어질 수 있도록 긴 시간동안 수행되는 것일 수 있으며, 약 10 분 내지 20 분 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 밀폐용기는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 그라파이트 튜브일 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 비전도성 고분자로 표면이 코팅된 Mn-Bi 계 자성상 분말은 Mn-Bi 계 자성상 분말, 비전도성 고분자 및 용제를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 용제를 증발시키는 단계;로 제조되는 것일 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기와 같이 제조된 Mn-Bi 계 자성상 분말과 비전도성 고분자 및 용제를 포함하

는 혼합물을 제조한다.

[0048] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 Mn-Bi 계 자성상 분말 100 중량부에 대하여 상기 비전도성 고분자는 0.5 중량부 내지 5 중량부로 포함된다. 구체적으로, 상기 Mn-Bi 계 자성상 분말 100 중량부에 대하여 상기 비전도성 고분자는 0.5 중량부 내지 5 중량부, 0.5 중량부 내지 4 중량부, 0.5 중량부 내지 3 중량부, 0.5 중량부 내지 2 중량부 또는 0.5 중량부 내지 1 중량부로 상기 혼합물에 포함되는 것일 수 있다.

[0049] 상기 범위 내의 함량으로 비전도성 고분자를 포함하는 경우, 원료인 Mn-Bi 계 자성상 분말의 자기적 특성의 열화가 적으면서도 제조되는 Mn-Bi 계 수지자석에의 비전도성 고분자의 함량이 적어 자기적 특성이 우수할 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 혼합물에 포함되는 유기 용제 대 비전도성 고분자의 중량비는 1: 0.1 내지 1:0.7일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0051] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 유기 용제는 알코올계 용제, 케톤계 용제, 알데히드계 용제, 에테르계 용제, 에스테르계 용제, 글리콜계 용제, 탄화수소계 용제 등일 수 있으며, 비전도성 고분자의 종류에 따라 달라질 수 있고, 1종 이상의 용제의 혼합물을 포함하는 것일 수 있으며, 특히 알코올계 용제일 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 비전도성 고분자는 절연성이 있는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 폴리아미드계 고분자, 폴리이미드계 고분자, 폴리에스테르계 고분자, 실리콘계 고분자, 폴리아크릴계 고분자 등일 수 있고, 1종 이상의 고분자의 혼합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 혼합물을 제조하는 단계는 20 ℃ 내지 80 ℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있고, 바람직하게는 50 ℃ 내지 80 ℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 온도 범위 내에서 혼합물을 제조하는 경우, 용제의 휘발을 제어하면서도 비전도성 고분자가 용제에 균질하게 용해된 상태로 Mn-Bi 계 자성상 분말과 잘 혼합될 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 제조된 혼합물의 용제를 증발시켜 비전도성 고분자로 표면이 코팅된 Mn-Bi 계 자성상 분말을 제조한다. 상기 용제를 증발시키는 경우, Mn-Bi 계 자성상 분말의 외표면에 비전도성 고분자를 포함하는 코팅층이 형성될 수 있다. 이 과정에서 Mn-Bi 계 자성상 분말의 표면에 균일한 코팅층이 형성될 수 있고, 상기 코팅층이 외부로부터 Mn-Bi 계 자성상 분말을 보호하여 공정 중 발화 발생과 산화로 인한 열화 등의 문제를 방지할 수 있고, 안정적으로 수지자석을 제조할 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 증발은 진공 조건에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 진공 조건에서 용제를 증발시켜 비전도성 고분자로 표면이 코팅된 Mn-Bi 계 자성상 분말을 제조하는 경우, 용제가 신속히 증발될 수 있고, Mn-Bi 계 자성상 분말의 공기와의 접촉을 최소화하고 고온에 노출되지 않도록 하여 발화를 방지하면서도 자기적 특성 저하가 최소화될 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제조된 비전도성 고분자로 표면이 코팅된 Mn-Bi 계 자성상 분말을 가압성형한다.

[0057] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 가압성형은 20 ℃ 내지 350 ℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있고, 바람직하게는 250 ℃ 내지 350 ℃ 또는 250 ℃ 내지 310 ℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 온도 범위 내에서 가압성형을 수행하는 경우, Mn-Bi 계 자성상 분말의 표면에 코팅된 고분자의 유동에 의한 결합(binding) 효과, 고온 가압에 의한 소결 효과로 인해 수지자석의 밀도가 증가할 수 있다. 일반적으로 자성입자의 가압성형의 경우 감소한 입자간 거리로 인해 국소 반강자장(local antiferromagnetism)의 형성으로 정렬도와 보자력이 감소하는 현상이 있으나, 수지자석의 경우 입자간 고립(isolation) 효과로 인해 반강자장에 의한 감소를 최소화하는 효과 또한 있다.

[0058] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 가압성형은 3 분 내지 15 분 동안 수행되는 것일 수 있다. 상기 범위 내의 시간동안 가압성형을 수행하는 경우, 고온에서의 고분자와 Mn-Bi 계 자성상 분말의 유동도를 충분히 확보하여 밀도의 향상 등 소결의 효과를 극대화할 수 있다. 그러나 가압성형의 시간이 과도하게 길어지는 경우, Mn-Bi 계 자성상 분말의 고온 노출에 의한 특성의 열화와 입자성장(grain growth)에 의한 보자력의 감소가 크게 나타날 수 있어, 적절한 시간의 선택이 필요하다.

[0059] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 가압성형은 50 MPa 내지 500 MPa의 압력을 상기 혼합물에 가하여 수행되는 것일 수 있다. 상기 범위 내의 압력으로 가압성형을 수행하는 경우, 수지자석의 밀도와 강도를 향상시킬 수 있으며, 밀도와 강도는 각각 최대자기에너지적과 활용성 향상에 기여하며, 결과적으로 자기적 특성이 우수한 영구

자석을 제조할 수 있다.

[0060] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 방법으로 제조되고, 최대자기에너지적((BH)max)이 3 MGOe 이상 일 수 있다. 바람직하게는 3 MGOe 내지 12 MGOe, 3 MGOe 내지 10 MGOe 또는 5 MGOe 내지 9 MGOe인 것인 Mn-Bi 계 수지자석이 제공될 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따른 Mn-Bi 계 수지자석은 최대자기에너지적과 같은 자기적 특성이 매우 우수할 수 있고, 구체적으로 비전도성 고분자로 표면이 코팅된 Mn-Bi 계 자성상 분말을 원료로 하여 제조됨으로써 Mn-Bi 계 자성상 분말의 자기적 특성의 저하가 적어 Mn-Bi 계 수지자석의 자기적 특성은 우수할 수 있다.

[0061] 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.

[0062] **제조예 1**

[0063] 먼저 망간(Mn) 금속 분말(구입처:iTASCO, 순도:99.95%)과 비스무트(Bi) 금속 분말(구입처:Aldrich, 순도:99.999%)을 56:44의 중량비로 혼합하고, 이 혼합 분말을 노(furnace)(제조사명:Indutherm, 장치명:Induction melter, 모델명:MC 20V)에 장입한 후 유도 가열 방식을 통해 용융시켰다. 즉, 노의 온도를 순간적으로 1200℃까지 상승시켜 혼합 용융액을 제조하였다. 상기 혼합 용융액을 573K의 온도에서 72 시간 동안 Ar 분위기에서 어닐링하여, Mn-Bi 계 자성상 합금을 형성하였다.

[0064] 상기 Mn-Bi 계 자성상 합금을 핸드밀을 사용하여 분쇄하고, 시브(sieve, ASTM mesh No.500)를 사용하여 시빙하여 150 ㎛ 이하의 Mn-Bi 계 자성상 조분말을 얻었다. 상기 Mn-Bi 자성상 조분말을 175rpm에서 6 시간동안 저에너지 볼밀링하여 Mn-Bi 계 자성상 분말을 얻었다.

[0065] **제조예 2**

[0066] ZZ3000P (폴리아미드 12) 0.0669 g, 실리콘 오일(에테인계 왁스) 0.004 g, 및 Irganox 1010 ($C_{73}H_{108}O_{12}$) 0.016 g를 비전도성 고분자로 포함하고, 에탄올 0.1974 g을 용제로서 포함하는 비전도성 고분자 용액에 제조예 1에서 제조한 Mn-Bi 계 자성상 분말 10 g을 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[0067] 상기 혼합물을 로터리 펌프를 사용한 진공 챔버에서 2시간동안 용제를 증발시켜 코팅된 Mn-Bi 계 자성상 분말을 제조하였다.

[0068] **제조예 3**

[0069] 제조예 1에서 제조한 Mn-Bi 계 자성상 분말 10 g을 그라파이트 튜브에 장입한 다음, 2.5 T의 자장을 초기 인가 자장으로 하여, 방향을 반대로 바꾸며 자장 세기는 감소율 95%로 170회 반복하여 탈자를 15분 동안 수행하였다.

[0070] 그 후, ZZ3000P (폴리아미드 12) 0.0669 g, 실리콘 오일(에테인계 왁스) 0.004 g, 및 Irganox 1010 ($C_{73}H_{108}O_{12}$) 0.016 g를 비전도성 고분자로 포함하고, 에탄올 0.1974 g을 용제로서 포함하는 비전도성 고분자 용액에 탈자한 Mn-Bi 계 자성상 분말 10g을 합하여 혼합물을 제조하였다.

[0071] 상기 혼합물을 2시간동안 진공 조건에서 용제를 증발시켜 코팅된 Mn-Bi 계 자성상 분말을 제조하였다.

[0072] **제조예 4**

[0073] 제조예 1에서 제조한 Mn-Bi 계 자성상 분말 10 g을 그라파이트 튜브에 장입한 다음, 2.5 T의 자장을 초기 인가 자장으로 하여, 방향을 반대로 바꾸며 자장 세기는 감소율 95%로 하여 탈자를 15분 동안 수행하였다.

[0074] 그 후, ZZ3000P (폴리아미드 12) 0.1338 g, 실리콘 오일(에테인계 왁스) 0.008 g, 및 Irganox 1010 ($C_{73}H_{108}O_{12}$) 0.032 g를 비전도성 고분자로 포함하고, 에탄올 0.3948 g을 용제로서 포함하는 비전도성 고분자 용액에 탈자한 Mn-Bi 계 자성상 분말 10g을 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[0075] 상기 혼합물을 2시간동안 진공 조건에서 건조하여 코팅된 Mn-Bi 계 자성상 분말을 제조하였다.

[0076] **제조예 5**

[0077] 제조예 1에서 제조한 Mn-Bi 계 자성상 분말 10 g을 그라파이트 튜브에 장입한 다음, 2.5 T의 자장을 초기 인가

자장으로 하여, 방향을 반대로 바꾸며 자장 세기는 감소율 95%로 하여 탈자를 15분 동안 수행하였다.

[0078] 그 후, ZZ3000P (폴리아미드 12) 0.2675 g, 실리콘 오일(에테인계 왁스) 0.016 g, 및 Irganox 1010 ($C_{73}H_{108}O_{12}$) 0.064 g를 비전도성 고분자로 포함하고, 에탄올 0.7895 g 및 톨루엔 0.075 g을 용제로서 포함하는 비전도성 고분자 용액에 탈자한 Mn-Bi 계 자성상 분말 10g을 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[0079] 상기 혼합물을 2시간동안 진공 조건에서 용제를 증발시켜 코팅된 Mn-Bi 계 자성상 분말을 제조하였다.

[0080] **제조예 6**

[0081] ZZ3000P (폴리아미드 12) 0.535 g, 실리콘 오일(에테인계 왁스) 0.032 g, 및 Irganox 1010 (C73H108012) 0.128 g를 비전도성 고분자로 포함하고, 톨루엔 0.15g, 에탄올 1.579 g을 용제로서 포함하는 비전도성 고분자 용액에 제조예 1에서 제조한 Mn-Bi 계 자성상 분말 10 g을 혼합하여 혼합물을 제조하였다.

[0082] 상기 혼합물을 상온에서 자연 건조하여, Mn-Bi 계 수지자석을 제조하였다.

[0083] **실시예 1**

[0084] 제조예 2에서 제조한 코팅된 Mn-Bi 계 자성상 분말을, 200 ℃의 온도에서 5분간 100 MPa의 압력으로 가압하여 Mn-Bi 계 수지자석을 제조하였다.

[0085] **실시예 2**

[0086] 제조예 3에서 제조한 탈자된 코팅 Mn-Bi 계 자성상 분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 Mn-Bi 계 수지자석을 제조하였다.

[0087] **실시예 3**

[0088] 제조예 4에서 제조한 탈자된 코팅 Mn-Bi 계 자성상 분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 Mn-Bi 계 수지자석을 제조하였다.

[0089] **실시예 4**

[0090] 제조예 5에서 제조한 코팅된 Mn-Bi 계 자성상 분말을, 310 ℃의 온도에서 5분간 100 MPa의 압력으로 가압하여 Mn-Bi 계 수지자석을 제조하였다.

[0091] **실시예 5**

[0092] 제조예 5에서 제조한 코팅된 Mn-Bi 계 자성상 분말을, 150 ℃의 온도에서 5분간 100 MPa의 압력으로 가압하여 Mn-Bi 계 수지자석을 제조하였다.

[0093] **비교예 1**

[0094] 제조예 1에서 제조한 Mn-Bi 계 자성상 분말을, 300 ℃의 온도에서 5분간 100 MPa의 압력으로 가압하여 Mn-Bi 계 자석을 제조하였다.

[0095] **실험예: 자기적 특성 평가**

[0096] 상기 제조예 1 내지 5에서 제조한 Mn-Bi 계 자성상 분말, 상기 실시예 1 내지 5 및 제조예 6에서 제조한 Mn-Bi 계 수지자석, 비교예 1에서 제조한 Mn-Bi 계 자석의 자기이력곡선은 -2.5T 내지 2.5T의 자기장 하에서 300K의 온도에서 Lakeshore사의 VSM 장비로 측정하였다. 측정한 각 Mn-Bi 계 자성상 분말, 수지자석 또는 자석의 자기이력곡선 및 측정결과를 도 1 내지 도 12에 나타내었다.

[0097] 도 1에는 제조예 1에서 제조한 Mn-Bi 계 자성상 분말의 자기이력곡선을 나타내었다.

[0098] 도 2에는 제조예 2에서 제조한 코팅된 Mn-Bi 계 자성상 분말의 자기이력곡선을 나타내었다.

[0099] 도 3에는 제조예 3에서 제조한 코팅된 Mn-Bi 계 자성상 분말의 자기이력곡선을 나타내었다.

[0100] 도 4에는 제조예 4에서 제조한 코팅된 Mn-Bi 계 자성상 분말의 자기이력곡선을 나타내었다.

[0101] 도 5에는 제조예 5에서 제조한 Mn-Bi 계 자성상 분말의 자기이력곡선을 나타내었다.

[0102] 도 6에는 실시예 1에서 제조한 Mn-Bi 계 수지자석의 자기이력곡선을 나타내었다.

[0103] 도 7에는 실시예 2에서 제조한 Mn-Bi 계 수지자석의 자기이력곡선을 나타내었다.

[0104] 도 8에는 실시예 3에서 제조한 Mn-Bi 계 수지자석의 자기이력곡선을 나타내었다.

[0105] 도 9에는 실시예 4에서 제조한 Mn-Bi 계 수지자석의 자기이력곡선을 나타내었다.

[0106] 도 10에는 실시예 5에서 제조한 Mn-Bi 계 수지자석의 자기이력곡선을 나타내었다.

[0107] 도 11에는 비교예 1에서 제조한 Mn-Bi 계 자석의 자기이력곡선을 나타내었다.

[0108] 도 12에는 제조예 6에서 제조한 Mn-Bi 계 수지자석의 자기이력곡선을 나타내었다.

[0109] 상기 제조예 1 내지 5에서 제조한 Mn-Bi 계 자성상 분말, 상기 실시예 1 내지 5 및 제조예 6에서 제조한 Mn-Bi 계 수지자석, 비교예 1에서 제조한 Mn-Bi 계 자석의 밀도와, 도 1 내지 도 12의 결과로부터 상기 제조예 1 내지 5에서 제조한 Mn-Bi 계 자성상 분말, 상기 실시예 1 내지 5 및 제조예 6에서 제조한 Mn-Bi 계 수지자석, 비교예 1에서 제조한 Mn-Bi 계 자석의 잔류자화도(Mr), 포화자화도(Ms), 정렬도(Mr/Ms), 보자력(Hc) 및 최대자기에너지적((BH)max)을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0110]

	Mr (emu/g)	Ms (emu/g)	Mr/Ms*100 (%)	Hc (kOe)	ρ (g/cm^3)	(BH)max (MGOe)
제조예 1(분말)	63.5	66.1	96.1	14.7	8.9	11.49
제조예 2(분말)	61.6	65.8	93.6	12.8	8.733	9.86
제조예 3(분말)	63.7	66.8	95.4	13.4	8.733	10.70
제조예 4(분말)	59.2	64.9	91.2	12.8	8.574	8.90
제조예 5(분말)	60.8	62.6	97.12	15.9	6.810	6.57
실시예 1	55.3	63.0	87.8	7.02	8.315	7.4
실시예 2	58.6	64.1	91.4	6.41	8.494	8.75
실시예 3	58.8	67.4	87.2	3.06	8.292	4.77
실시예 4	44.0	58.2	75.6	7.49	6.965	3.16
실시예 5	41.2	55.3	74.5	9.59	6.635	2.48
비교예 1	53.4	71.6	74.5	1.361	8.54	1.44
제조예 6	45.8	48.1	95.2	15.1	5.59	1.08

[0111] 상기 표 1 및 도 1 내지 도 3을 참조하면, 분말에 대하여 탈자 공정을 수행함으로써 제조예 3의 자성분말의 자기적 특성이 제조예 2의 자성분말에 비해 보다 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0112] 상기 표 1 및 도 3 내지 도 5를 참조하면, 비전도성 고분자의 함량이 적을수록 제조된 자성상 분말의 자기적 특성이 우수한 것을 확인할 수 있다. 이는 비자성 물질인 고분자가 포함됨에 따른 당연한 결과이다.

[0113] 상기 표 1 및 도 6 및 도 7을 참조하면, 탈자 공정을 수행한 분말을 사용함으로써 자기적 특성이 보다 우수한 수지자석을 제조할 수 있다는 점을 확인할 수 있다. 이는 상기 도 1 내지 도 3으로부터 확인된 내용과 대응된다.

[0114] 상기 표 1 및 도 7 및 도 8을 참조하면, 비전도성 고분자의 함량이 작을수록 제조된 수지자석의 자기적 특성이 우수한 것을 확인할 수 있다. 이는 비자성 물질인 고분자가 포함됨에 따른 당연한 결과이며, 나아가 상기 도 3 내지 도 5로부터 확인된 내용과 대응된다.

[0115] 상기 표 1 및 도 9 및 도 10을 참조하면, 보다 고온에서 가압성형하여 제조한 수지자석의 자기적 특성이 더 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0116] 상기 표 1 및 도 11을 참조하면, 비전도성 고분자로 코팅되지 않은 경우 벌크화를 위한 열처리 공정에서 자성상 분말의 열화로 인하여, 벌크 자석의 자기적 특성이 좋지 않음을 알 수 있다.

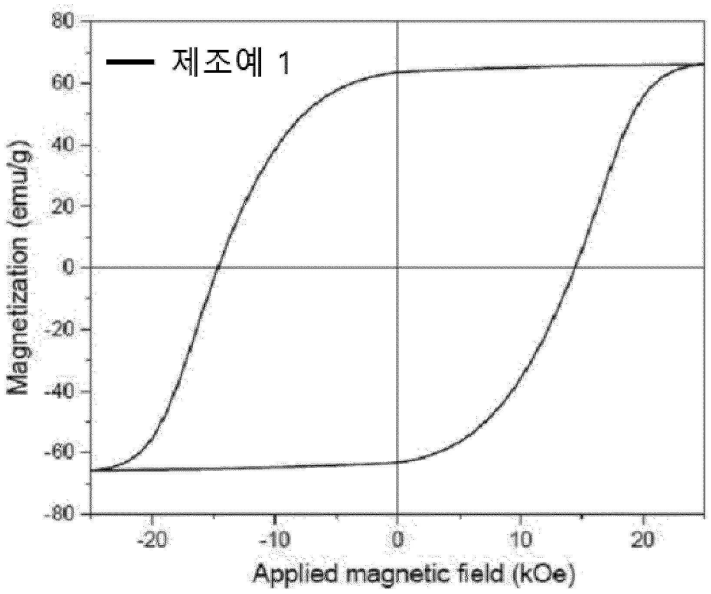
[0117] 또한, 상기 표 1 및 도 12를 참조하면, 비전도성 고분자의 함량이 본 발명의 범위를 벗어나는 경우 자기적 특성이 현저히 떨어짐을 확인할 수 있다.

[0118] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 Mn-Bi 계 수지자석은 자기적 특성의 저하는 적으면서 고온에서도 자기적 특성이 유지될 수 있음을 알 수 있다.

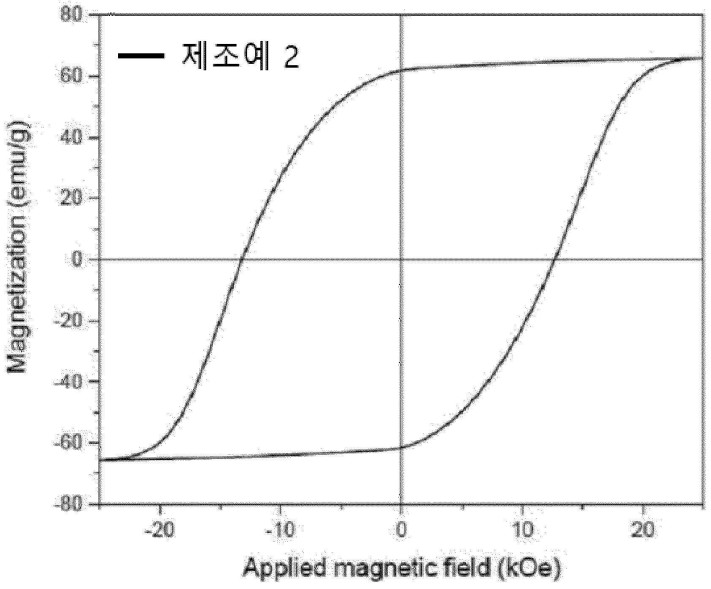
[0119] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

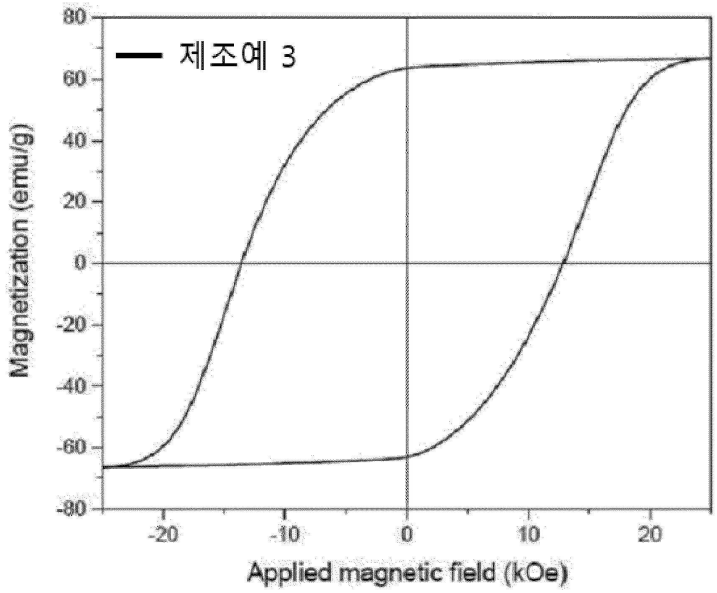
도면1



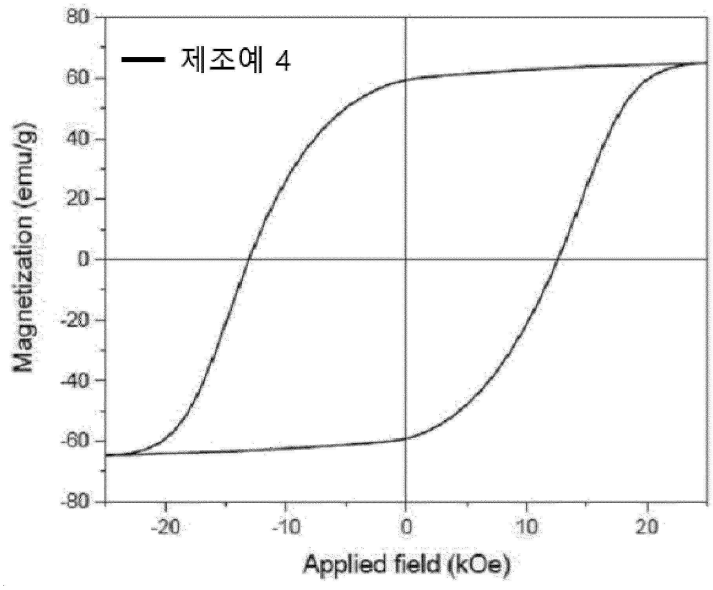
도면2



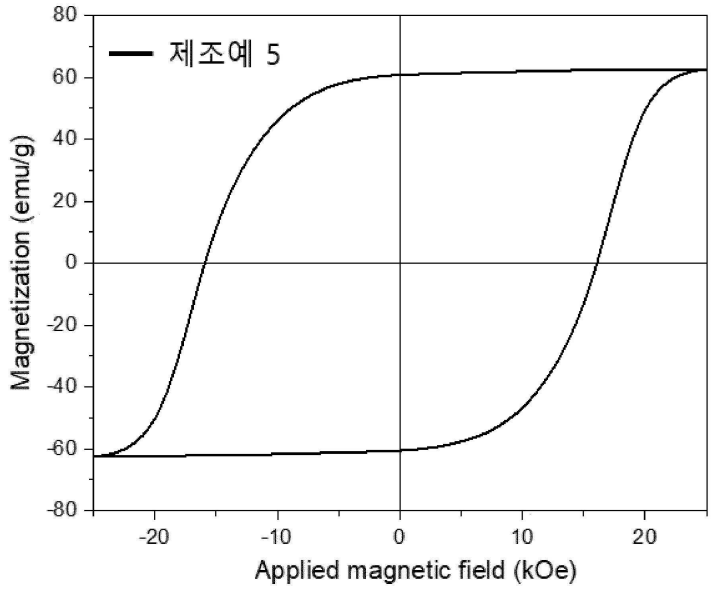
도면3


제조예 3
Magnetization (emu/g)
Applied magnetic field (kOe)
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-20
-10
0
10
20

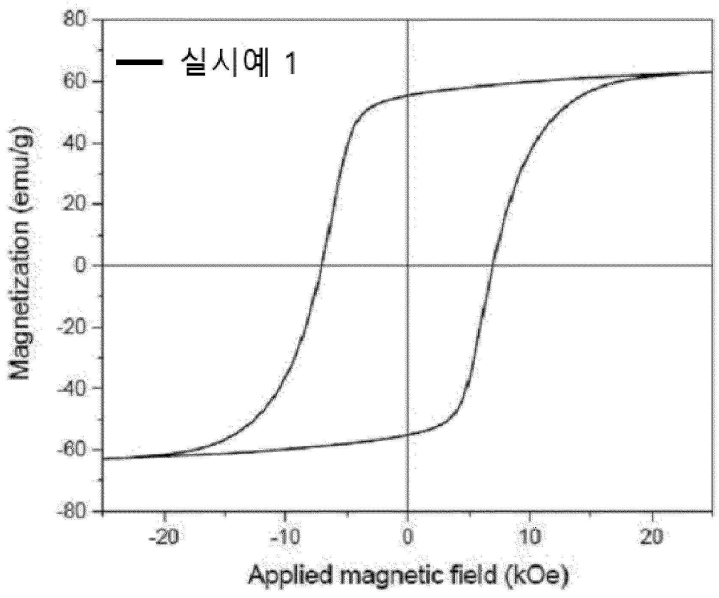
도면4


제조예 4
Magnetization (emu/g)
Applied field (kOe)
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-20
-10
0
10
20

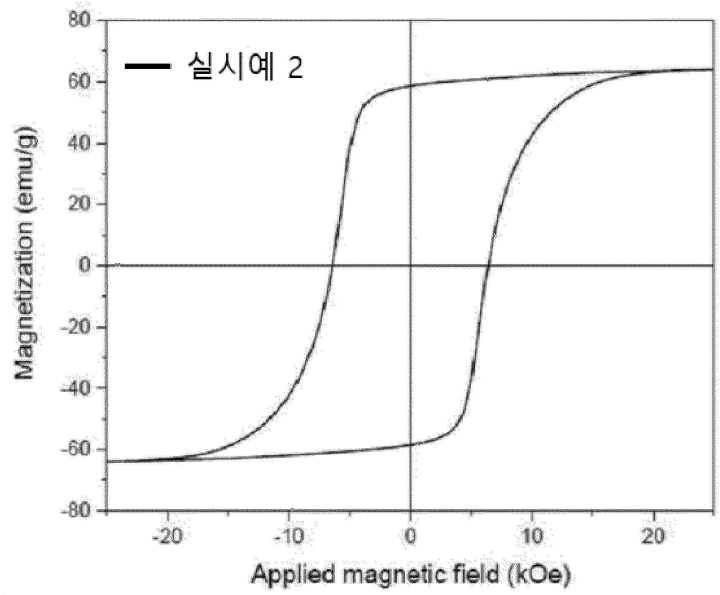
도면5


제조예 5
Magnetization (emu/g)
Applied magnetic field (kOe)
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-20
-10
0
10
20

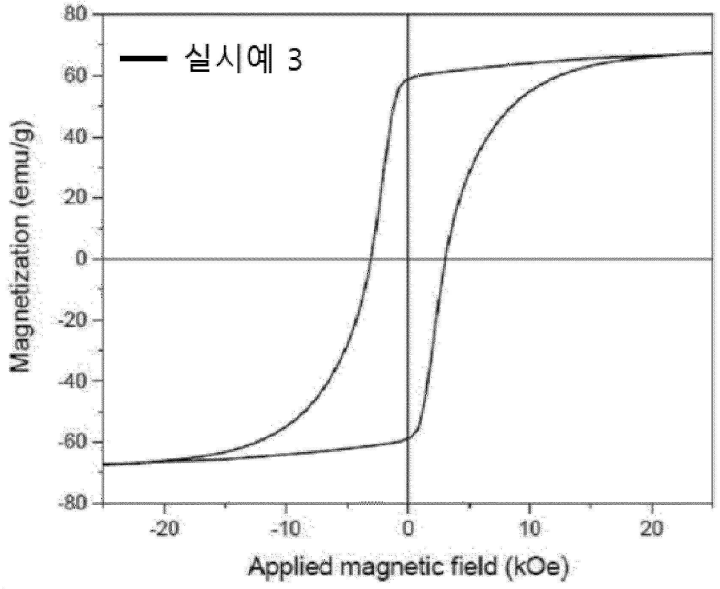
도면6


실시예 1
Magnetization (emu/g)
Applied magnetic field (kOe)
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-20
-10
0
10
20

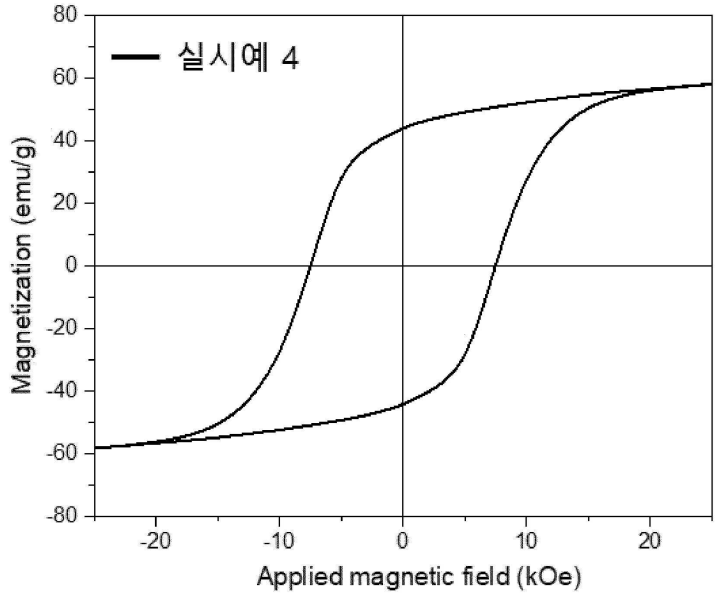
도면7


실시예 2
Magnetization (emu/g)
Applied magnetic field (kOe)
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-20
-10
0
10
20

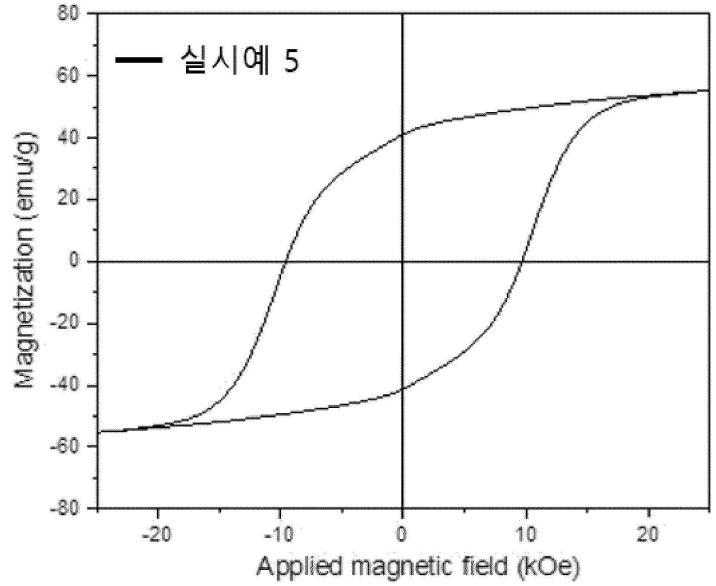
도면8


실시예 3
Magnetization (emu/g)
Applied magnetic field (kOe)
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-20
-10
0
10
20

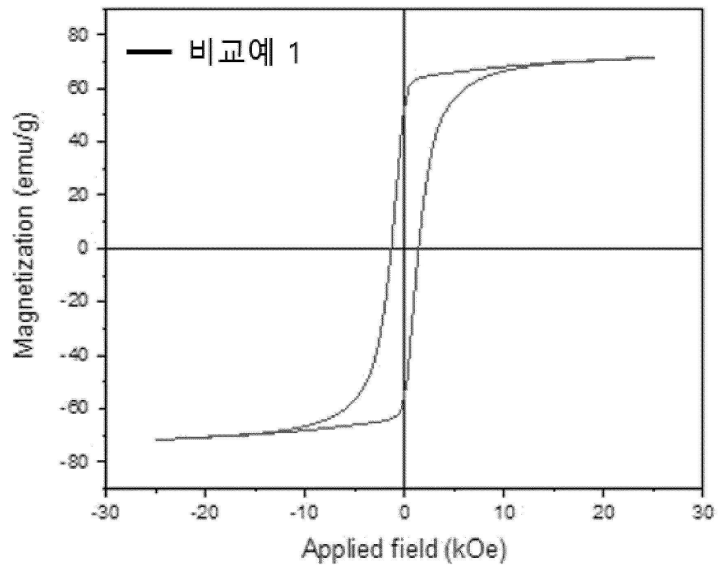
도면9


실시예 4
Magnetization (emu/g)
Applied magnetic field (kOe)
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-20
-10
0
10
20

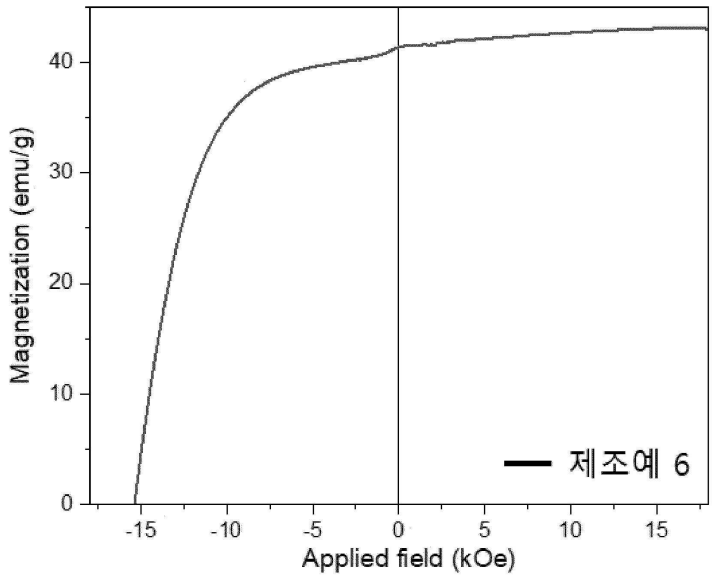
도면10


실시예 5
Magnetization (emu/g)
Applied magnetic field (kOe)
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-20
-10
0
10
20

도면11


비교예 1
Magnetization (emu/g)
Applied field (kOe)
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-30
-20
-10
0
10
20
30

도면12


제조예 6
Magnetization (emu/g)
Applied field (kOe)
40
30
20
10
0
-15
-10
-5
0
5
10
15