(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0072499
(43) 공개일자 2021년06월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01F 41/02 (2006.01) *H01F 1/053* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01F 41/0253 (2013.01)
H01F 1/053 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0162870
(22) 출원일자 2019년12월09일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
최철진
경상남도 창원시 의창구 창원천로94번길 19, 103동 1402호
박지훈
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9
천휘동
대한민국, 51508, 경상남도 창원시 성산구 창원대로 797
(74) 대리인
특허법인 피씨알

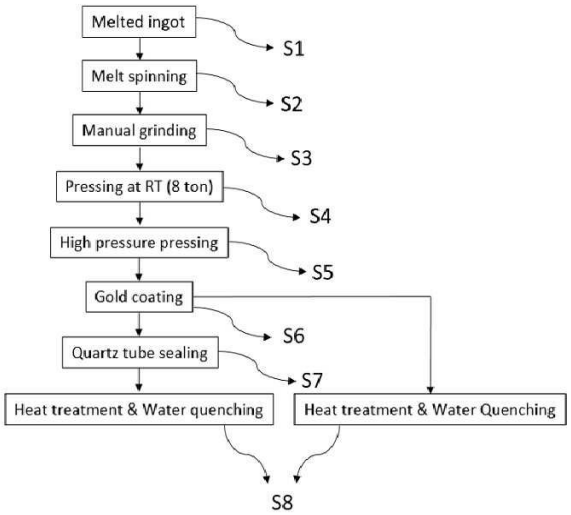
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **ThMn12형 벌크 자성체 제조 방법 및 그로부터 제조된 ThMn12형 벌크 자성체**

(57) 요 약

본 발명은 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체 제조 방법 및 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체를 제공한다. 본 발명의 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체 제조 방법은 고압성형을 통해 밀도가 높은 벌크 성형체를 제조하고, 표면에 금속 코팅을 형성한 후 열처리하는 공정을 통해 자기적 특성이 우수한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체를 제조한다. 본 발명의 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체는 기존 희토류 영구자석과 비교하여 상대적으로 적은 양의 희토류 원소가 들어감에도 우수한 자기적 특성을 나타낸다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711092892
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	0-D 메조스케일 자성입자 제조 신공정 및 벌크화 기술개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한국기계연구원부설 재료연구소
연구기간	2019.02.01 ~ 2019.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415163722
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지수요관리핵심기술개발(에특)(R&D)
연구과제명	IE4급 전동기용 자성재료 기술개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한국기계연구원부설재료연구소
연구기간	2019.05.01 ~ 2020.01.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

잉곳 용융물을 준비하는 단계;

상기 잉곳 용융물을 벌크 성형체로 제조하는 단계;

상기 벌크 성형체 표면에 금속 코팅을 형성하는 단계; 및

금속 코팅이 형성된 벌크 성형체를 열처리하여 벌크 자성체를 제조하는 단계;

를 포함하는 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 잉곳 용융물은 Sm, Pm, Er, Tm, Yb, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Lu, Y 및 Zr 중 1종 이상; 및 Fe, Co, Ti, V, Nb, Mo, Ta, W, Al 및 Si 중 1종 이상;을 포함하는 것인 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 잉곳 용융물은 N, H, 및 C 중 1종 이상을 더 포함하는 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 잉곳 용융물을 벌크 성형체로 제조하는 단계는,

상기 잉곳 용융물을 용융 스피닝하여 비정질 리본을 제조하는 단계;

상기 비정질 리본을 매뉴얼 그라인딩하는 단계; 및

매뉴얼 그라인딩한 상기 비정질 리본을 1차 가압 및 2차 가압하여 벌크 성형체를 제조하는 단계;를 포함하는 것인 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 1차 가압은 700 MPa 내지 1 GPa의 압력을 가하고, 상기 2차 가압은 10 GPa 내지 15 GPa을 가하는 것인 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속 코팅은 Au, Pt, Ag, Ni, Cu, Si, V, Co, Ta 및 W 중 1종 이상을 포함하는 것인 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속 코팅은 10 nm 내지 1000 nm 두께로 형성되는 것인 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 금속 코팅을 형성하는 단계는 스퍼터링 증착의 방법으로 30 내지 300 초 동안 수행되는 것인 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 벌크 성형체 표면에 금속 코팅을 형성하는 단계 다음, 금속 코팅이 형성된 벌크 성형체를 열처리하여 벌크 자성체를 제조하는 단계 전에, 석영관에 밀봉하는 단계;를 더 포함하는 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 열처리는 600 내지 1000℃의 온도에서 수행되는 것인 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 열처리는 10 분 내지 20 분 동안 수행되는 것인 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체 제조 방법.

청구항 12

제1항에 따른 방법으로 제조되고, Sm, Pm, Er, Tm, Yb, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Lu, Y 및 Zr 중 1종 이상을 9 내지 20 몰%로 포함하는 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체.

청구항 13

제12항에 있어서,

결정립의 평균 크기가 30 내지 80 nm 인 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체.

청구항 14

제12항에 있어서,

최대자기에너지적(BH_{max})이 5 내지 35 MGOe 인 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체 제조 방법 및 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체에 관한 것이다. 구체적으로, 자기적 특성이 우수한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체 제조 방법 및 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 영구자석은 전자장치, 정보통신, 의료, 공작기계분야, 산업용 자동차용 모터 등 광범위한 분야에 응용되고 있다. 특히, 하이브리드 자동차의 보급 증가, 산업분야에서의 에너지 절약 및 발전 효율 향상에 대한 요구로 인하여 특성이 뛰어난 영구자석 개발에 대한 기대가 높아지고 있다.

[0004] 현재 고성능 자석으로서 시장을 석권하고 있는 Nd-Fe-B계 자석은 하이브리드 자동차 또는 전기자동차에 사용되는 구동 모터용 자석에 사용되고 있다.

[0005] 구동 모터의 경우, 모터의 소형화 및 고출력화에 대응하여 새로운 영구자석 재료의 개발이 활발히 진행되고 있다.

[0006] Nd-Fe-B계 자석을 뛰어넘는 성능을 가지는 재료 중 하나로 $ThMn_{12}$형 결정 구조를 가진는 희토류-철계 자성체에 대한 연구가 진행되고 있다. 예를 들면, 희토류 원소로서 Nd를 포함한 $ThMn_{12}$형 결정 구조를 가지는 질화 자성체가 제안되어 있다. 또한, 희토류 원소로서 Sm을 포함한 $ThMn_{12}$형 결정 구조를 가지는 자성체가 제안되어 있다.

[0007] 그러나, 여전히 보자력 및 잔류 자화도와 같은 자기적 특성이 우수한 희토류자석에 대한 요구가 계속되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 최대자기에너지적 등의 자기적 특성이 우수한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 제조 방법 및 그로부터 제조된 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 측면에 따르면, 잉곳 용융물을 준비하는 단계; 상기 잉곳 용융물을 벌크 성형체로 제조하는 단계; 상기 벌크 성형체 표면에 금속 코팅을 형성하는 단계; 및 금속 코팅이 형성된 벌크 성형체를 열처리하여 벌크 자성체를 제조하는 단계; 를 포함하는 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체 제조 방법이 제공된다.

[0012] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 방법으로 제조되고, Sm, Pm, Er, Tm, Yb, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Lu, Y 및 Zr 중 1종 이상을 9 내지 20 몰%로 포함하는 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체가 제공된다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 일 구현예에 따른 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체 제조 방법은 보자력 및 최대자기에너지적이 높아 자기적 특성이 우수한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체를 제공할 수 있다.

[0015] 본 발명의 다른 구현예에 따른 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체는 보자력 및 최대자기에너지적이 높아 자기적 특성이 우수하고, 밀도가 높아 별도의 가공 없이 영구자석으로 바로 활용될 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체는 기존 희토류 영구자석과 비교하여 희토류 원소가 상대적으로 적게 들어감에도 불구하고 특성은 등방성 희토류 영구자석에 버금가도록 향상시킬 수 있기 때문에, $ThMn_{12}$형 벌크 자성체로 등방성 희토류 영구자석을 대체할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체 제조 방법의 순서도이다.

도 2는 실시예 1 내지 5 및 비교예 1에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 XRD 패턴이다.

도 3은 실시예 1, 6 및 비교예 1에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 표면 SEM 사진이다.

도 4는 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 표면 SEM 사진 및 EDS 원소 맵핑 이미지이다.

도 5는 스캔 길이에 대하여 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 각 원소의 분포 및 상대함량 그래프이다.

도 6a은 실시예 1 내지 5에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 표면의 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM) 이미지이다. 도 6b는 도 6a에서 측정한 결정립 크기에 대한 그래프이다.

도 7은 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 및 2에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 300K 에서의 자기이력곡선 그래프이다.

도 8은 실시예 1 및 5에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 표면의 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM) 이미지 및 회절 패턴이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 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.

[0020] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0021] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 잉곳 용융물을 준비하는 단계; 상기 잉곳 용융물을 벌크 성형체로 제조하는 단계; 상기 벌크 성형체 표면에 금속 코팅을 형성하는 단계; 및 금속 코팅이 형성된 벌크 성형체를 열처리하여 벌크 자성체를 제조하는 단계; 를 포함하는 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체 제조 방법이 제공된다.

[0022] 도 1에는 본 발명의 일 구현예에 따른 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체 제조 방법의 순서도를 나타내었다. 이하, 도 1을 참조하여 각 단계별로 더욱 상세하게 설명한다.

[0023] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 우선 잉곳 용융물을 준비한다(S1). 잉곳 용융물은 원료 분말을 혼합하여 용융함으로써 제조될 수 있고, 원료 합금을 용융하여 제조될 수도 있다.

[0024] 상기 원료 분말을 혼합하여 용융함으로써 잉곳 용융물을 제조하는 경우, 용융 방법은 특별히 제한되지 않으며, 자성체 제조 분야에서 일반적으로 사용되는 방법이면 사용 가능하다. 예를 들어, 플라즈마 아크 용융법으로 수행될 수 있다. 또한, 상기 용융은 2200 내지 2300K의 온도에서 30분 내지 1시간 동안 수행될 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 잉곳 용융물은 Sm, Pm, Er, Tm, Yb, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Lu, Y 및 Zr 중 1종 이상; 및 Fe, Co, Ti, V, Nb, Mo, Ta, W, Al 및 Si 중 1종 이상;을 포함할 수 있다.

구체적으로, Sm, Pm, Er, Tm, Yb, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Lu, Y 및 Zr 중 1종 이상이 포함되는 경우 Th 자리에 위치할 수 있고, Fe, Co, Ti, V, Nb, Mo, Ta, W, Al 및 Si 중 1종 이상이 포함되는 경우 Mn 자리에 위치할 수 있다.

[0026] 상기 Sm, Pm, Er, Tm, Yb, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Lu는 희토류 물질이고, Y 및 Zr은 비희토류 물질이나 Th 자리에 위치할 수 있다. 또한, 상기 Ti, V, Nb, Mo, Ta, W, Al 및 Si는 상안정성 물질일 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 Sm, Pm, Er, Tm, Yb, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Lu, Y 및 Zr 중 1종 이상; 및 상기 Fe, Co, Ti, V, Nb, Mo, Ta, W, Al 및 Si 중 1종 이상;은 1:10 내지 1:14 의 몰비로 잉곳 용융 물에 포함될 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 잉곳 용융물은 N, H, 및 C 중 1종 이상을 더 포함할 수 있다. 잉곳 용융물이 N, H 및 C 중 1종 이상을 포함하는 경우, 자성 특성이 보다 향상될 수 있다.

[0029] 다음으로, 상기 잉곳 용융물을 벌크 성형체로 제조한다.

[0030] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 잉곳 용융물을 벌크 성형체로 제조하는 단계는, 상기 잉곳 용융물을 용융 스피닝하여 비정질 리본을 제조하는 단계(S2); 상기 비정질 리본을 매뉴얼 그라인딩하는 단계(S3); 및 매뉴얼 그라인딩한 상기 비정질 리본을 가압하여 벌크 성형체를 제조하는 단계(S4, S5);를 포함할 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 잉곳 용융물을 용융 스피닝하여 비정질 리본을 제조할 수 있다(S2). 구체적으로, 상기 비정질 리본을 제조하는 단계는 1800 K 내지 1900 K의 온도에서 2500 rpm 내지 3500 rpm의 속도로 용융 스피닝하여 비정질 리본을 제조할 수 있다.

[0032] 다음으로, 상기 제조된 비정질 리본을 매뉴얼 그라인딩할 수 있다(S3). 매뉴얼 그라인딩이란, 막자 사발과 유봉을 이용하여 손으로 직접 분쇄하는 것을 의미한다.

[0033] 매뉴얼 그라인딩한 상기 비정질 리본을 1차 가압 및 2차 가압하여 벌크 성형체를 제조할 수 있다(S4, S5). 구체적으로, 상기 1차 가압은 실온에서 약 700 MPa 내지 1 GPa의 압력을 가하여 수행될 수 있고, 상기 2차 가압은 280K 내지 340K 의 온도에서 10GPa 내지 15GPa 의 압력을 가하여 수행될 수 있다. 상기 범위 내의 압력으로 가압하여 벌크 성형체를 제조하는 경우, 밀도를 증가시키고 벌크 성형체의 표면을 매끈하게 하는 효과가 있을 수 있다.

[0034] 벌크 성형체를 제조한 후, 벌크 성형체 표면에 금속 코팅을 형성한다(S6). 금속 코팅을 형성하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 증착의 공정으로 형성될 수 있고, 구체적으로는 물리적 기상 증착(Physical Vapor Deposition)의 방법으로 형성될 수 있으며, 더욱 구체적으로는 스퍼터링 증착 방법으로 형성할 수 있다.

[0035] 상기 벌크 성형체 표면에 금속 코팅을 형성하는 경우, 벌크 성형체의 모든 표면에 금속 코팅이 형성되도록 다방향에서 코팅을 수행할 수 있다. 벌크 성형체는 입체적인 형태이므로, 이를 고려하여 코팅 방향 및 조건을 달리하여 수회 금속 코팅을 형성할 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 코팅은 Au, Pt, Ag, Ni, Cu, Si, V, Co, Ta 및 W 중 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기에 열거된 원소는 귀금속으로서, 벌크 성형체 표면에 형성된 금속 코팅에 포함됨으로써 벌크 성형체에 포함되어 있는 Sm 등이 증발하여 $ThMn_{12}$ 상분율이 줄어들고 α-Fe이 많이 생겨서 자기적 특성이 절감되는 문제점이 발생하지 않도록 할 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 코팅은 10 nm 내지 1000 nm 두께로 형성되는 것일 수 있다. 상기 범위 내의 두께로 금속 코팅이 형성되는 경우, 샘플표면에 충분한 보호피막을 형성하여 증발로 인한 Sm 등의 유실을 줄이는 효과가 있을 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 코팅을 형성하는 단계는 스퍼터링 증착 방법으로 30 내지 300 초 동안 수행되는 것일 수 있다. 상기 범위 내의 시간동안 금속 코팅을 형성하는 경우, 목적하는 두께로 금속 코팅을 형성할 수 있고, 샘플이 공기중에 노출하는 것을 방지하는 효과가 있을 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 벌크 성형체 표면에 금속 코팅을 형성하는 단계 다음, 금속 코팅이 형성된 벌크 성형체를 열처리하여 벌크 자성체를 제조하는 단계 전에 석영관에 밀봉하는 단계(S7);를 더 수행할 수 있다. 석영관에 밀봉함으로써 열처리 공정에서 대형 장비 없이도 고진공 분위기를 쉽게 유지할 수 있고, 수냉처리 과정에서 고온 샘플이 공기 중에 직접 노출되는 것을 방지하는 효과가 있을 수 있다.

[0040] 다음으로, 금속 코팅이 형성된 벌크 성형체를 열처리하여 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체를 제조할 수 있다(S8).

[0041] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 열처리는 600 내지 1000℃, 700 내지 1000℃, 700 내지 900℃ 또는 750 내지 850℃의 온도에서 10 분 내지 20 분, 13 분 내지 17 분 또는 13 분 내지 15 분 동안 수행되는 것일 수 있다. 상기 범위 내의 온도 및 시간으로 열처리를 수행하는 경우, 자성 특성이 우수한 자성체를 제조할 수 있고, $ThMn_{12}$ 상을 충분히 형성하는 효과가 있을 수 있다.

[0042] 상기 열처리 후, 물로 퀜칭하여 수냉처리하는 단계를 더 수행할 수 있다(S8). 수냉처리함으로써 제조되는 자성체의 $ThMn_{12}$ 상순도가 우수할 수 있다.

[0043] 상기 수냉처리하는 단계 이후에, 폴리싱하는 단계를 더 수행할 수 있다(미도시). 상기 폴리싱을 더 수행하는 경우 제조되는 자성체의 보자력 등 자기적 특성이 우수할 수 있다.

[0044] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 방법으로 제조되고, Sm, Pm, Er, Tm, Yb, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Lu, Y 및 Zr 중 1종 이상을 9 내지 20 몰%로 포함하는 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체가 제공된다. 상기 범위 내의 함량으로 Sm 등을 포함하는 경우, 자성 특성이 우수할 수 있다. 구체적으로, 우수한 보자력, 잔류 자화도 및 최대자기에너지적을 가질 수 있으며, 2500 내지 4000 Oe의 보자력, 75 내지 90 emu/g의 잔류 자화도, 5 내지 35 MGOe의 최대자기에너지적을 가질 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 구현예에 따른 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체는 결정립의 평균 크기가 30 내지 80 nm, 40 내지 60 nm 또는 45 내지 55 nm 일 수 있다. 바람직하게는 상기 결정립의 크기는 단자구의 크기와 일치할 수 있다. 단자구(single domain)란, 단일 자구(磁)를 갖는 미립자를 의미하며, 상기 결정립의 크기가 단자구의 크기와 일치하는 경우 보자력이 급증하는 효과가 있을 수 있다.

[0046] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 구현예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 구현예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 구현예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 구현예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0048] **실시예 1**

[0049] 하기 표 1의 금속 재료들을 표 1에 기재된 혼합 함량으로 혼합하였다. 금속 원료 혼합물을 아르곤 플라즈마 아크 용융 장치(Leybold AG 社, 진공아크용해장비 Model LK6/45)의 수냉 구리 도가니에 넣고, 아르곤 분위기에서 2273K 의 온도에서 30분 동안 용융하였다. 그 다음, R.S.P System(와이엔아이텍 社)를 사용하여 1873K 의 온도에서 3000 rpm의 회전속도로 용융 스피닝하여 두께가 0.1mm인 비정질 리본을 얻었다.

[0050] CAUTION(CARVER 社)기기를 이용하여 상기 비정질 리본을 300K에서 1분동안 750 MPa로 1차 가압하고, 유압서보 압출성형기(DAE YEONG M.T.C 社)를 이용하여 300K에서 1분 동안 12.5 GPa로 2차 가압하여 ø=10mm, h=2mm 크기의 벌크 성형체로 제조하였다. 상기 벌크 성형체를 Automatic Magnetron Sputter Coater System(Cressington 社)기기에 장착하고 진공조건으로 60초간 처리하여 10nm 두께의 Au 코팅을 표면에 형성하였다.

[0051] 상기 Au 코팅이 형성된 벌크 성형체를 진공 하에서 석영 튜브에 넣고 밀봉한 후, 800 ℃에서 10 분간 열처리한 후 물로 퀜칭하고, Deerfos 200-2000 사포를 이용하여 금속분말 3차원 조형체 연마장치(Structures 社)로 300 RPM 연마속도로 폴리싱하여 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체를 제조하였다.

[0052] 하기 표 1의 순도 및 입경의 금속 재료들을 원료로 사용하였으며, 태원과학에서 구입하였다.

표 1

[0053]

원소	순도(%)	입경(mm)	혼합량(g)
Sm	99.9	1-6	3
Fe	99.99	5-15	5
Co	99.95	3	4
Ti	99.9	10	1

[0054] **실시예 2 내지 6**

[0055] 상기 표 1의 금속 재료들을 하기 표 2에 나타낸 조건으로 각 단계를 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체를 제조하였다.

표 2

[0056]

	금 코팅 시간(s)	열 처리 시간(min)
실시예 1	60	10
실시예 2	60	13
실시예 3	60	15
실시예 4	60	17
실시예 5	60	20
실시예 6	210	15

[0057] **비교예 1**

[0058] 벌크 성형체 표면에 Au 코팅을 형성하지 않는 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 조건으로 $ThMn_{12}$ 벌크 자성체를 제조하였다.

[0060] **비교예 2**

[0061] 폴리싱을 하지 않은 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법으로 ThMn12형 벌크 자성체를 제조하였다.

[0063] XRD 패턴 분석

[0064] D/Max-2500VL 기기를 이용하여 실시예 1 내지 5 및 비교예 1에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체를 분쇄하여 10-90 ° 분말 X선 회절 분석(XRD) 패턴을 얻었다.

[0065] 도 2a에 실시예 3 및 비교예 1에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 XRD 패턴을 나타내고, 도 2b에 실시예 1 내지 5에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 XRD 패턴을 나타내었다.

[0066] 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 실시예 3의 메인 피크 높이가 가장 높은 것을 확인할 수 있다. 즉, 15분 동안 열처리하는 경우, 상대적으로 $ThMn_{12}$ 상이 가장 잘 형성되고 α-Fe상이 적게 형성된 것을 확인할 수 있다. 즉, 샘플에 α-Fe 상이 형성된 것으로부터 상분해가 일어난 것을 확인할 수 있으며, 비교예 1의 경우 열처리를 진행하기 전에 금속 코팅을 형성하지 않은 경우 상분해가 더 많이 발생하는 것을 확인할 수 있다.

[0068] SEM 이미지 및 표면 분석

[0069] JSM-7001F 기기로 실시예 1, 6 및 비교예 1에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 표면의 전계방사형 주사전자현미경 (FE-SEM) 이미지를 촬영하였다.

[0070] 도 3a, 도 3b 및 도 3c에 각각 실시예 1, 6 및 비교예 1에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 표면 SEM 사진을 나타내었다.

[0071] 도 3a 내지 도 3c를 참조하면, 실시예 1 및 6에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 경우 자성체 단면에 Sm증발로 인한 Fe 또는 Ti 밀집 영역이 없는 것을 확인할 수 있다. 반면, 비교예 1에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 경우 자성체 단면에 Sm증발로 인한 Fe 또는 Ti 밀집 영역이 있는 것을 확인할 수 있다.

[0072] 또한, JSM-7001F 기기를 이용하여 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 에너지 분산형 분광분석법(EDS)를 이용하여 Sm, Fe, Co 및 Ti의 원소 맵핑 이미지를 촬영하였다.

[0073] 도 4a에는 실시예 1에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 표면 SEM 사진을 나타내었고, 도 4b에는 비교예 1에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 표면 SEM 사진을 나타내었고, 도 4c에는 실시예 1에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 EDS 원소 맵핑 이미지를 나타내었고, 도 4d에는 비교예 1에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 EDS 원소 맵핑 이미지를 나타내었다.

[0074] 도 4c 및 도 4d를 참조하면, 실시예 1에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체는 모든 원소가 고르게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다. 반면, 비교예 1에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 경우, Au 코팅이 없어 Sm 이 과도하게 증발하여 Sm 맵핑 이미지에 검은색으로 비어 있는 공간이 있는 것을 확인할 수 있다. 또한, Ti의 경우 표면 영역에 집중적으로 위치하는 것을 확인할 수 있다. 즉, Au 코팅을 형성하지 않는 경우 자성체가 불균일한 조성을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0076] $ThMn_{12}$ 벌크 자성체의 조성 확인

[0077] JSM-7001F 기기를 이용하여 도 4a에 표시된 지점에서의 원소 스펙트럼을 도출하여 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 각 원소 함량을 분석하였다.

[0078] 하기 표 3에 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 각 원소 함량을 중량% 단위로 나타내었다.

표 3

[0079]

단위: 중량%	Sm	Fe	Co	Ti
비교예 1	18.9	58.78	15.9	6.43
	18.33	15.86	59.2	6.60
실시예 1	22.2	56.7	15.6	5.5
	22.1	56.9	15.5	5.5
	22.1	56.9	15.4	5.5
	22.0	56.9	15.5	5.5
	22.0	56.9	15.5	5.5
	22.3	56.9	15.3	5.5

[0080] 상기 표 3을 참조하면, 실시예 1에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 Sm 함량이 비교예 1에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 Sm 함량보다 높은 것을 확인할 수 있다. 즉, 벌크 성형체에 Au 코팅을 형성하여 열 처리함으로써 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체를 제조하는 경우, Au 코팅이 표면에서 Sm의 증발을 방지하여 $ThMn_{12}$ 상이 열처리 과정에서 급속히 분해되는 현상이 감소하는 것을 알 수 있다.

[0081] 또한, 도 4a에 표시된 스캔 라인에서, 스캔 길이에 대하여 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 각 원소의 분포 및 상대함량을 측정하였다.

[0082] 도 5a에 스캔 길이에 대하여 실시예 1에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 각 원소의 분포 및 상대함량 그래프를 나타내고, 도 5b 및 도 5c에 스캔 길이에 대하여 비교예 1에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 각 원소의 분포 및 상대함량 그래프를 나타내었다.

[0083] 도 5a 내지 도 5c를 참조하면, 실시예 1에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체는 각 원소의 그래프가 일정하고 값이 대체로 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있다. 반면 비교예 1에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체는 그래프가 일정하지 않고 값이 급격하게 변동하는 것을 확인할 수 있다.

[0084] 이는 도 4a 내지 도 4d에서와 같이, 실시예 1에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체가 비교예 1에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체보다 각 원소가 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0086] TEM 이미지 및 결정립 크기 분석

[0087] JEM 2100F 기기를 이용하여 실시예 1 내지 5에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 표면의 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM) 이미지를 촬영하였다.

[0088] 도 6a에 실시예 1 내지 5에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 표면의 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM) 이미지를 나타내었다.

[0089] 또한, JEM 2100F 기기를 이용하여 결정립을 측정하고 결정립의 최대 크기, 최소 크기, 평균 크기와, 결정립의 최대, 최소, 평균 바운더리 두께를 image J 프로그램으로 계산하여 도 6에 기재하여 나타내었다.

[0090] 도 6b에는 실시예 1 내지 5에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 결정립 평균 크기, 최소 크기, 최대 크기를 열처리 시간에 대하여 그래프로 나타내었다.

[0091] 도 6a 및 도 6b를 참조하면, 열처리 시간이 증가할수록 결정립의 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0093] 자기적 특성 측정

[0094] High Sensitivity Vibrating Sample Magnetometer(Lake Shore 社)기기를 이용하여, 자기장 1.5T 및 온도 300K의 조건에서 실시예 1 내지 5, 비교예 1 및 2에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 자기이력곡선을 측정하였다.

[0095] 도 7a에는 실시예 3, 비교예 1, 비교예 2에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 300K 에서의 자기이력곡선 그래프를 나타내었다.

[0096] 도 7b에는 실시예 1 내지 5에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 300K 에서의 자기이력곡선 그래프를 나타내었다.

[0097] 또한, 도 7a 및 도 7b로부터 실시예 1 내지 5, 비교예 1 및 2에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 15 kOe에서의 포화자화도, 잔류자화도, 보자력 및 최대자기에너지적을 도출하여 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

[0098]

	15 kOe에서의 포화자화도 M_s(emu/g)	잔류자화도 Mr(emu/g)	보자력 Hc(Oe)	최대자기에너지적 $(BH)_{max}$ (MGOe)
실시예 1	123.28	76.5	2674.9	5.12
실시예 2	125.18	79.6	2818.6	6.18
실시예 3	124.22	86.6	3911.8	8.65
실시예 4	121.75	78.0	2879.5	5.84
실시예 5	116.37	74.5	2959.7	5.44
비교예 1	119.83	63.6	2713.5	3.76
비교예 2	128.62	60.2	2522.3	2.99

[0099] 도 7a, 도 7b 및 상기 표 4를 참조하면, 실시예 3의 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 보자력 및 최대자기에너지적이 가장 높은 것을 확인할 수 있다. 즉, 실시예 3의 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 자기적 특성이 가장 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0101] 결정 구조 분석

[0102] JEM 2100F 기기를 이용하여 실시예 1 및 5에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 표면의 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM) 이미지를 촬영하고, 회절 패턴을 분석하였다.

[0103] 도 8a 및 도 8b에 각각 실시예 1 및 5에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 표면의 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM) 이미지 및 회절 패턴을 나타내었다.

[0104] 도 8a를 참조하면, B 지점에서 구름 형태의 회절 격자 이미지가 관찰되는 바, 실시예 1에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 경우 열처리 시간이 짧아 결정화가 덜 일어나 비정질 상이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 이는 도 2b에서, 실시예 1의 XRD 패턴의 메인 피크 강도가 상대적으로 낮은 것과도 일치하는 결과이다.

[0105] 또한, 도 8b를 참조하면, 실시예 5에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 경우 선명한 점 형태의 회절 격자 이미지가 관찰되는 바, 충분히 긴 시간동안 열처리되어 α-Fe 결정립이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 즉, 열처리시간이 길어짐에 따라 고온에서 불안정한 $ThMn_{12}$ 상이 분해되는 것을 확인할 수 있다. 이는 도 3에서, 실시예 5의 XRD 패턴의 α-Fe 상이 관찰된 것과도 일치하는 결과이다.

[0107] 밀도 측정

[0108] 정밀 분석 저울(Mettler Toledo 社)를 이용하여 실시예 1 내지 5, 비교예 1 및 2에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 밀도를 측정하고, 하기 표 5에 나타내었다.

[0109] 표 5

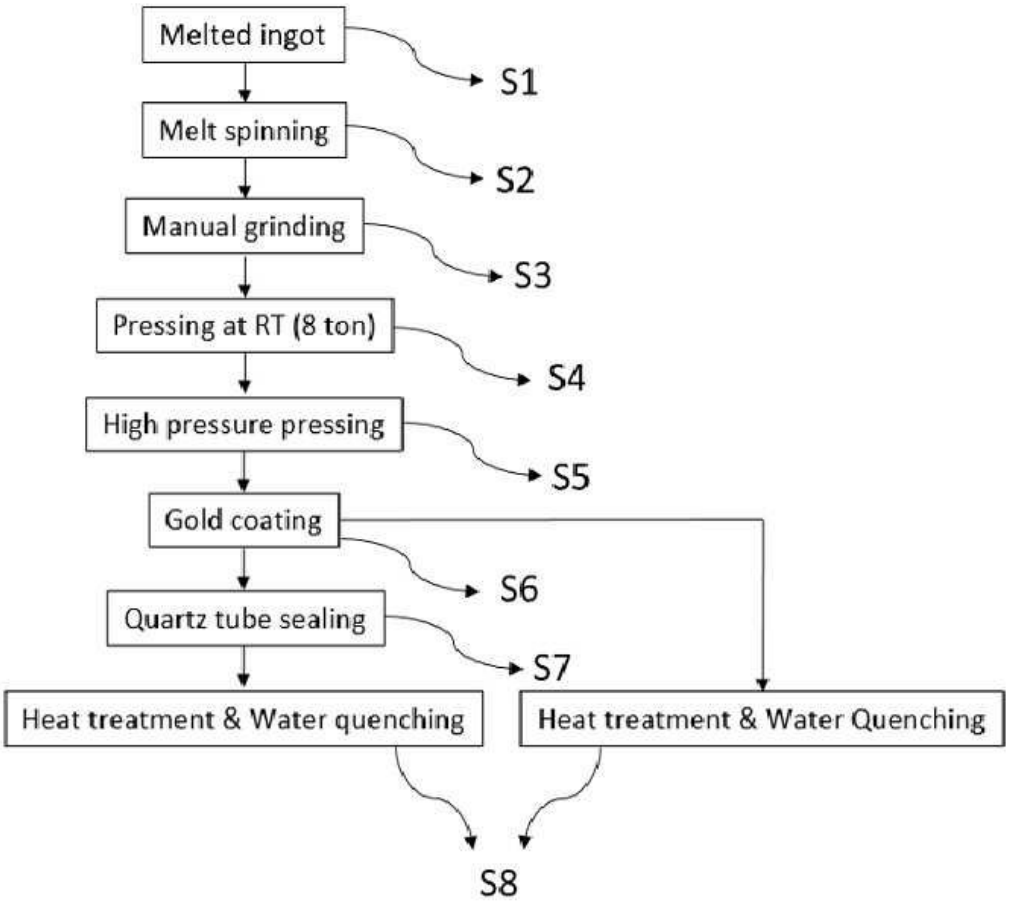
	밀도(g/cm^3)
실시예 1	7.741
실시예 2	7.865
실시예 3	7.750
실시예 4	7.69
실시예 5	7.67
비교예 1	7.605
비교예 2	7.588

[0110] 상기 표 5를 참조하면, 실시예 1 내지 5 에서 제조한 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 밀도가 7.67 g/cm^3 이상으로 높아 영구자석으로 바로 쓰일 수 있는 정도인 것을 확인할 수 있다.

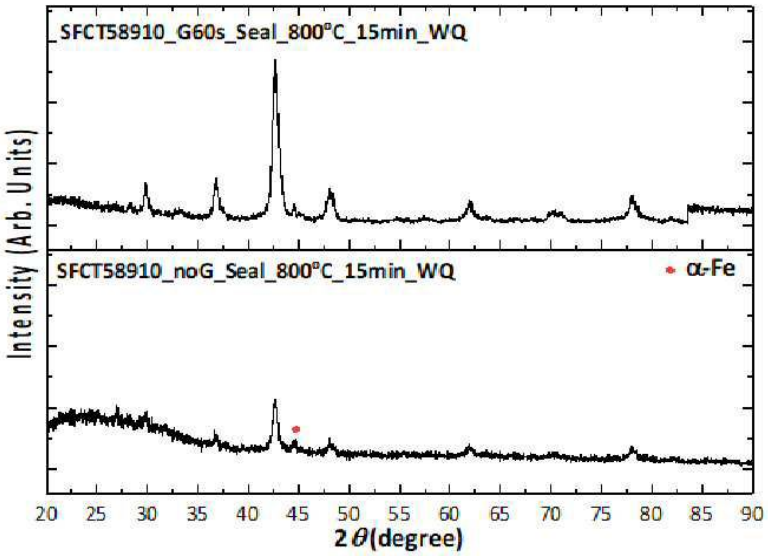
[0111] 상기 결과를 종합하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 $ThMn_{12}$형 벌크 자성체의 경우 금속 코팅을 형성한 후 열처리를 거치는 공정으로 제조됨으로써, 자기적 특성이 우수하고 $ThMn_{12}$ 순도 및 밀도가 높고 실온에서 안정한 것을 확인할 수 있다.

도면

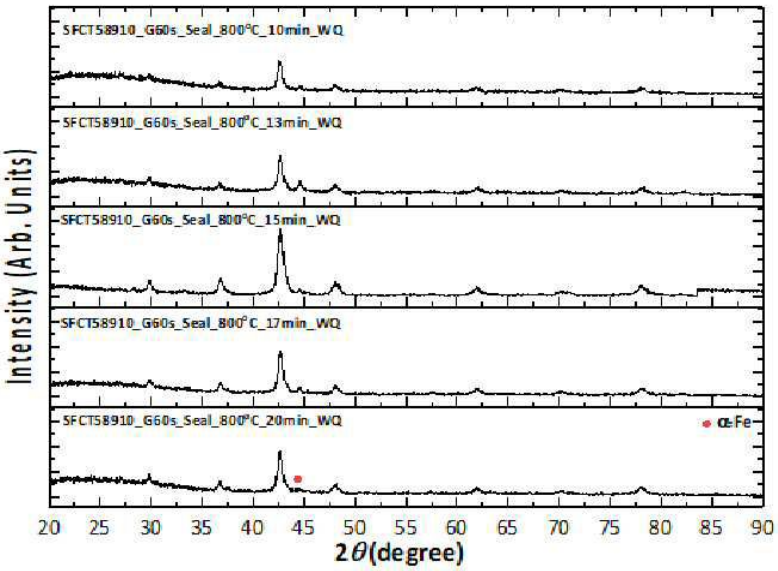
도면1


Melted ingot
S1
Melt spinning
S2
Manual grinding
S3
Pressing at RT (8 ton)
S4
High pressure pressing
S5
Gold coating
S6
Quartz tube sealing
S7
Heat treatment & Water quenching
Heat treatment & Water Quenching
S8

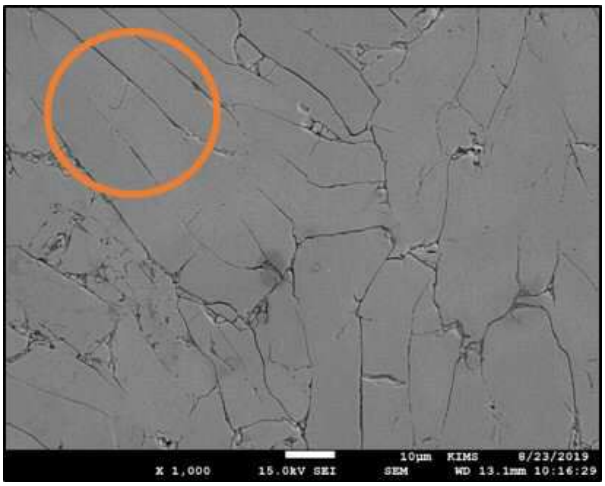
도면2a


SFCT58910_G60s_Seal_800°C_15min_WQ
SFCT58910_noG_Seal_800°C_15min_WQ
α-Fe
Intensity (Arb. Units)
20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90
2θ(degree)

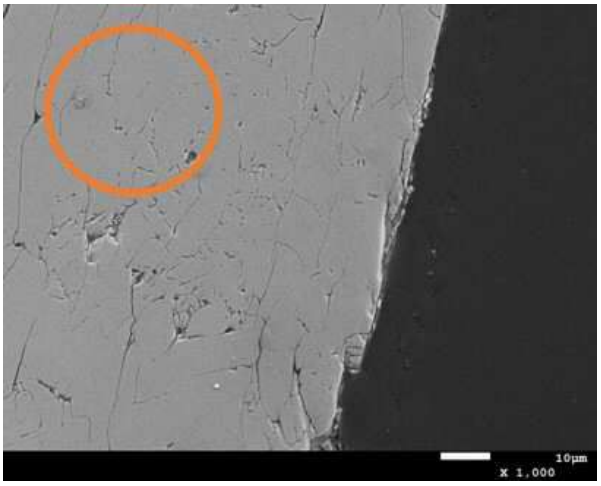
도면2b


SFCT58910_G60s_Seal_800°C_10min_WQ
SFCT58910_G60s_Seal_800°C_13min_WQ
SFCT58910_G60s_Seal_800°C_15min_WQ
SFCT58910_G60s_Seal_800°C_17min_WQ
SFCT58910_G60s_Seal_800°C_20min_WQ
α-Fe
Intensity (Arb. Units)
20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90
2θ(degree)

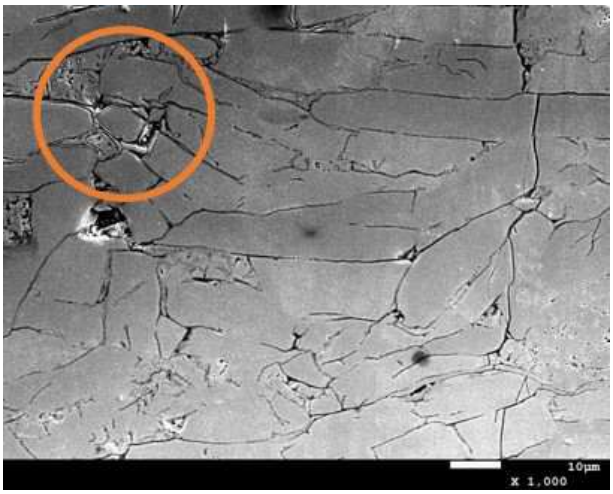
도면3a



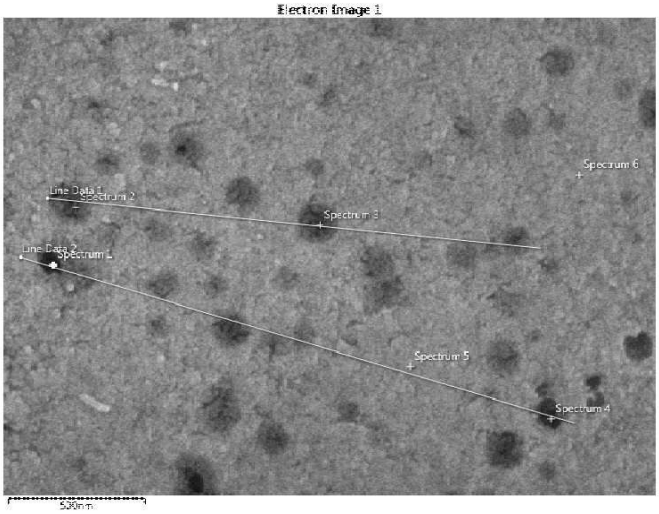
도면3b



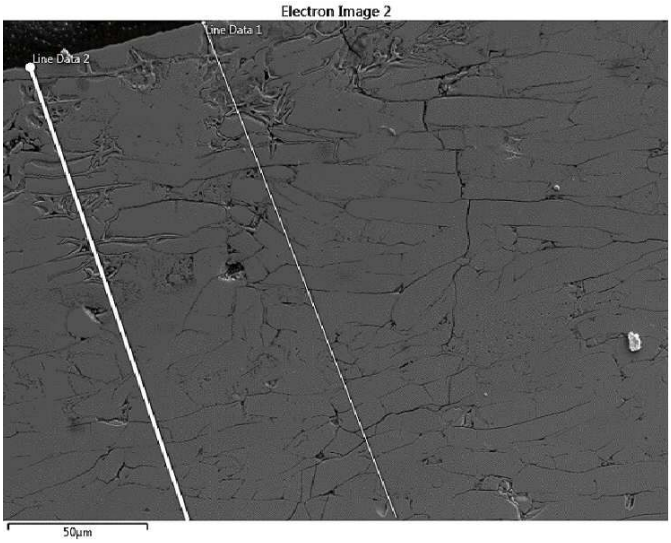
도면3c



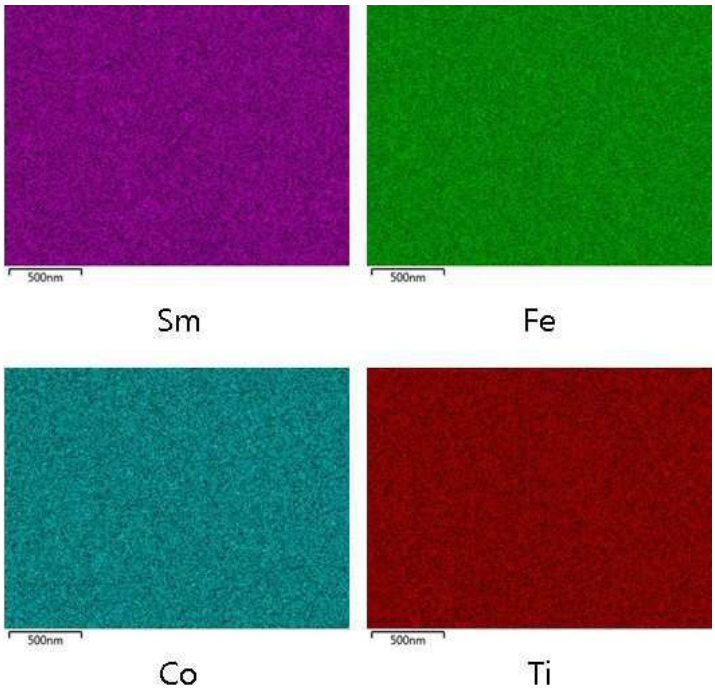
도면4a


Electron Image 1
Spectrum 6
Line Data 1
Spectrum 2
Spectrum 3
Line Data 2
Spectrum 1
Spectrum 5
Spectrum 4
500nm

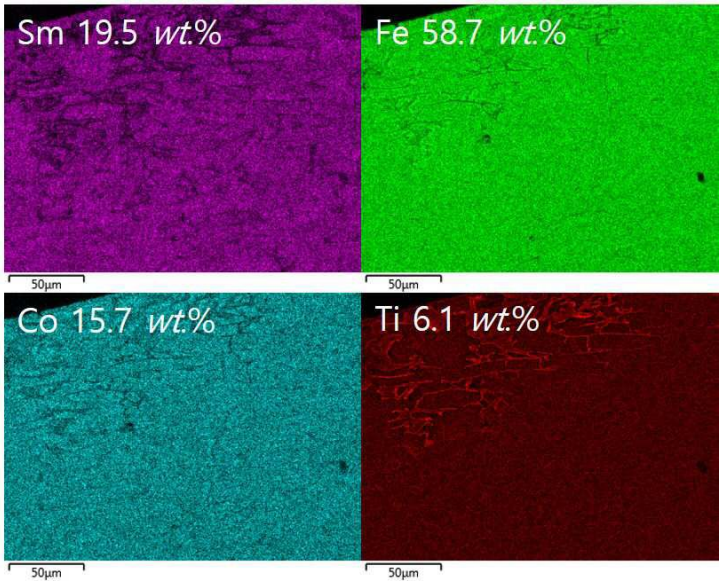
도면4b


Electron Image 2
Line Data 1
Line Data 2
50µm

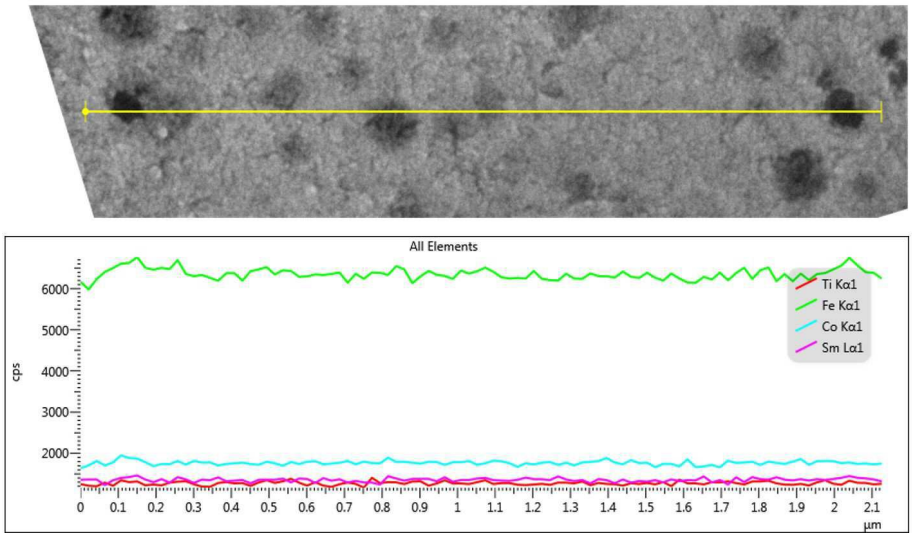
도면4c


500nm
Sm
500nm
Fe
500nm
Co
500nm
Ti

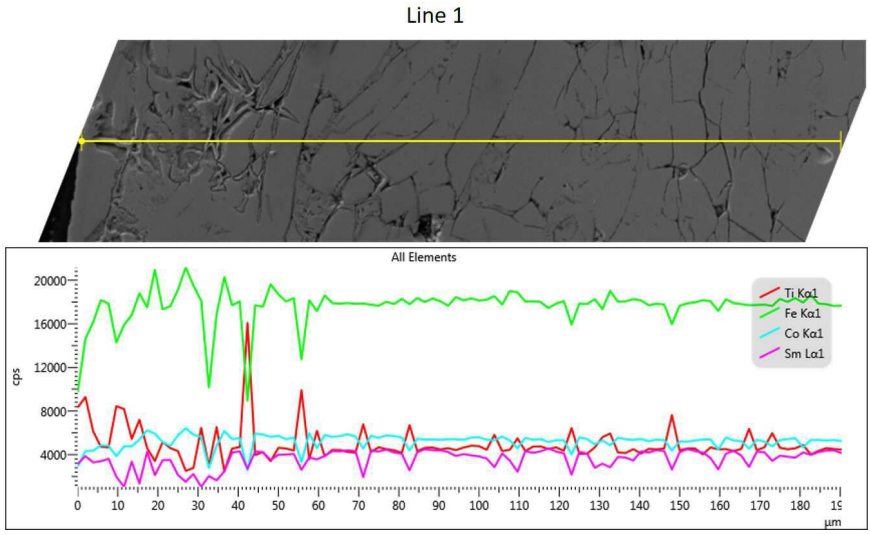
도면4d


Sm 19.5 wt.%
50μm
Fe 58.7 wt.%
50μm
Co 15.7 wt.%
50μm
Ti 6.1 wt.%
50μm

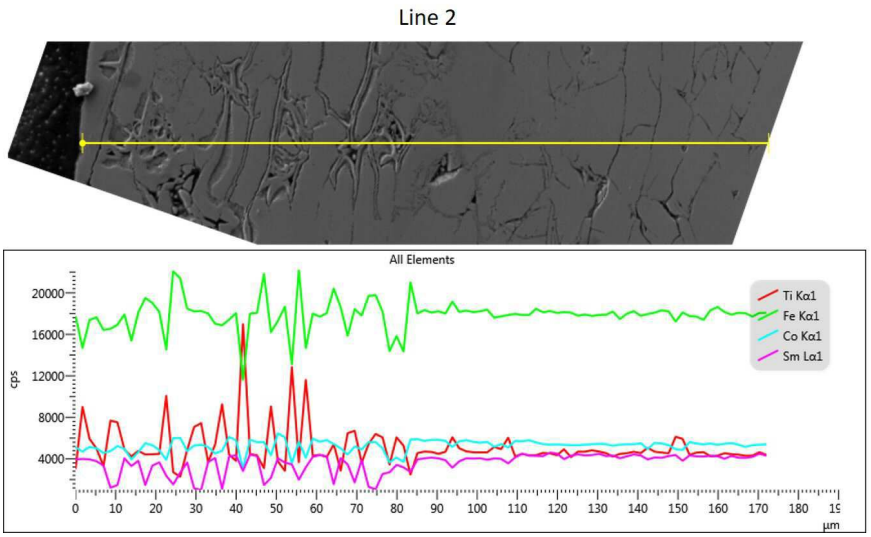
도면5a



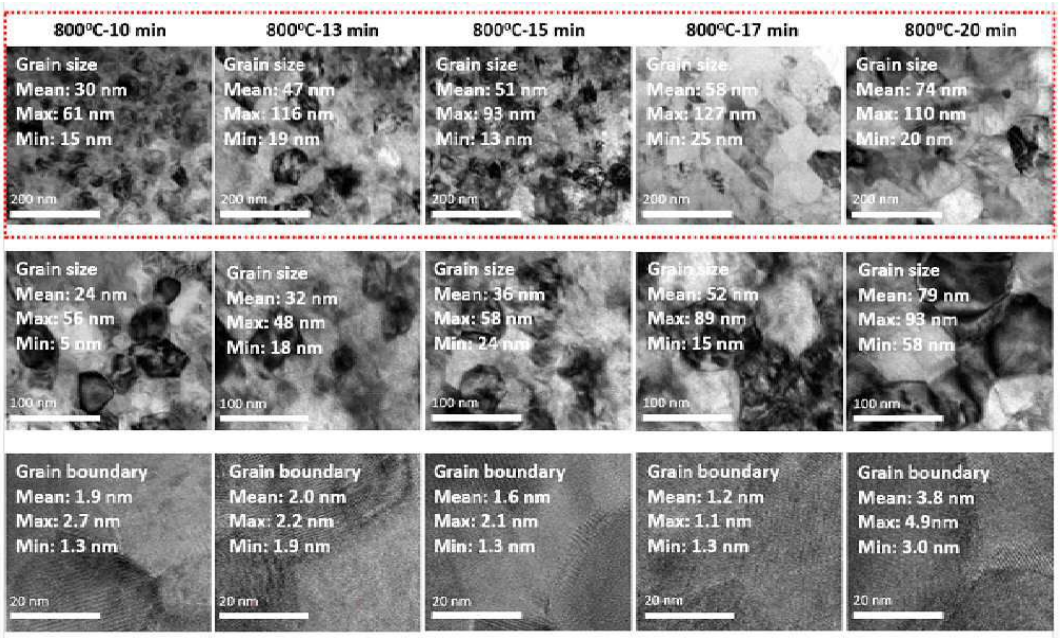
도면5b



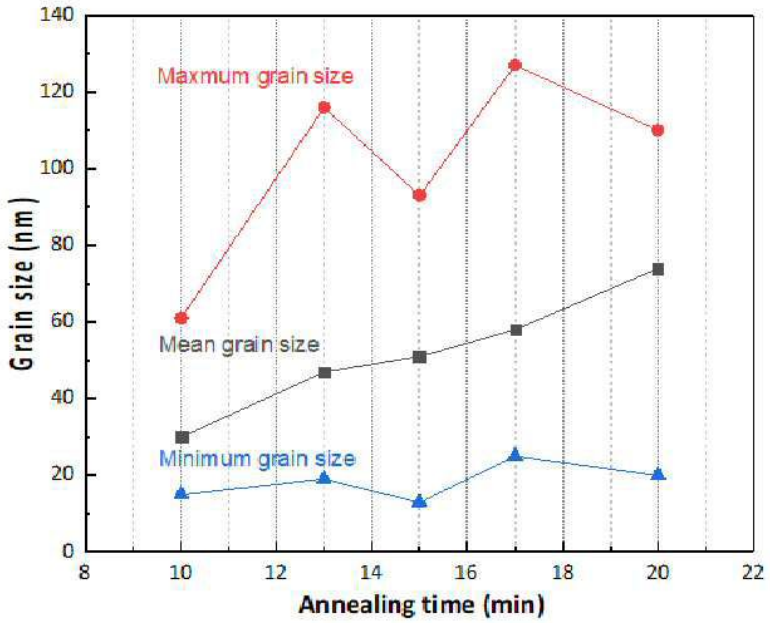
도면5c



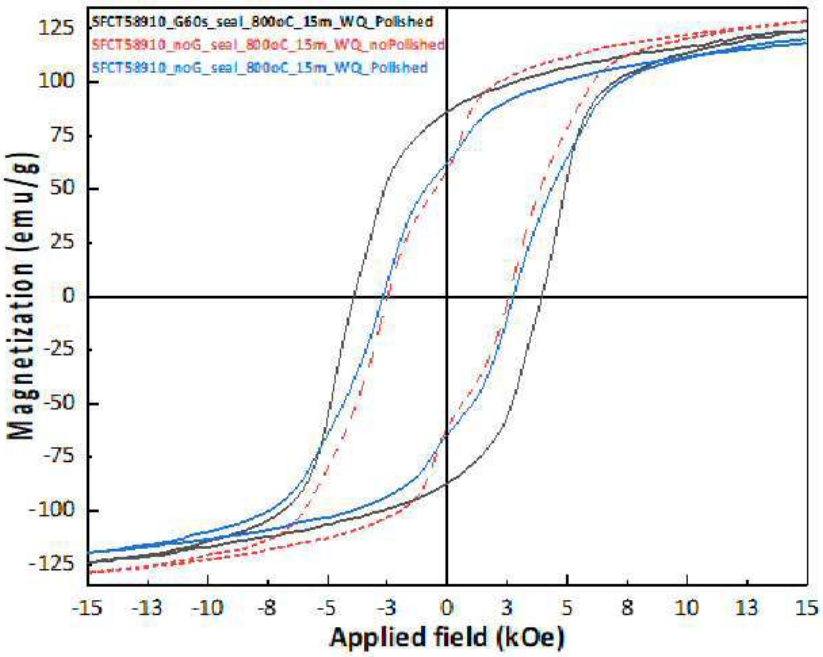
도면6a


800°C-10 min
800°C-13 min
800°C-15 min
800°C-17 min
800°C-20 min
Grain size
Mean: 30 nm
Max: 61 nm
Min: 15 nm
Grain size
Mean: 47 nm
Max: 116 nm
Min: 19 nm
Grain size
Mean: 51 nm
Max: 93 nm
Min: 13 nm
Grain size
Mean: 58 nm
Max: 127 nm
Min: 25 nm
Grain size
Mean: 74 nm
Max: 110 nm
Min: 20 nm
200 nm
Grain size
Mean: 24 nm
Max: 56 nm
Min: 5 nm
Grain size
Mean: 32 nm
Max: 48 nm
Min: 18 nm
Grain size
Mean: 36 nm
Max: 58 nm
Min: 24 nm
Grain size
Mean: 52 nm
Max: 89 nm
Min: 15 nm
Grain size
Mean: 79 nm
Max: 93 nm
Min: 58 nm
100 nm
Grain boundary
Mean: 1.9 nm
Max: 2.7 nm
Min: 1.3 nm
Grain boundary
Mean: 2.0 nm
Max: 2.2 nm
Min: 1.9 nm
Grain boundary
Mean: 1.6 nm
Max: 2.1 nm
Min: 1.3 nm
Grain boundary
Mean: 1.2 nm
Max: 1.1 nm
Min: 1.3 nm
Grain boundary
Mean: 3.8 nm
Max: 4.9nm
Min: 3.0 nm
20 nm

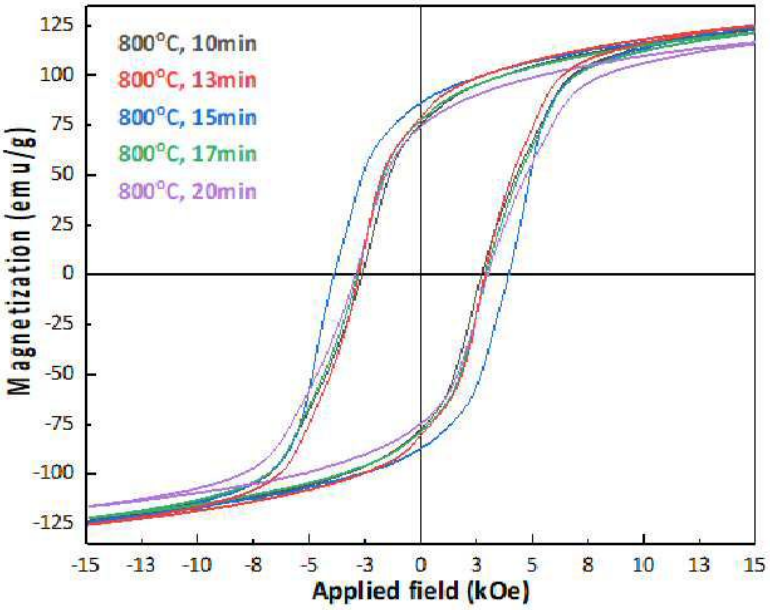
도면6b


Maxmum grain size
Mean grain size
Minimum grain size
Grain size (nm)
Annealing time (min)
0
20
40
60
80
100
120
140
8
10
12
14
16
18
20
22

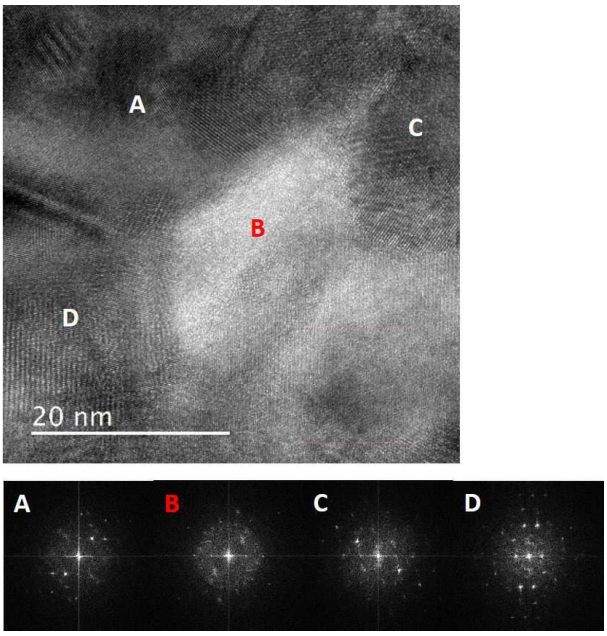
도면7a


SFCT58910_G60s_seal_800oC_15m_WQ_Polished
SFCT58910_noG_seal_800oC_15m_WQ_noPolished
SFCT58910_noG_seal_800oC_15m_WQ_Polished
Magnetization (emu/g)
Applied field (kOe)

도면7b


800°C, 10min
800°C, 13min
800°C, 15min
800°C, 17min
800°C, 20min
Magnetization (emu/g)
Applied field (kOe)

도면8a



도면8b

