(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0056061
(43) 공개일자 2019년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01F 1/147 (2006.01) *H01F 1/22* (2006.01)
H01F 41/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01F 1/14741 (2013.01)
H01F 1/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0153083
(22) 출원일자 2017년11월16일
심사청구일자 2017년11월16일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
백연경
경상남도 창원시 성산구 창원대로780번길 34, 101동 502호(외동, 월드메르디앙 이스턴애비뉴)
전광원
경기도 안산시 상록구 한양대학로 78(사동)
이정구
부산광역시 동래구 쇠미로 72, 105동 902호(사직동, 사직삼환나우빌)
(74) 대리인
특허법인가산

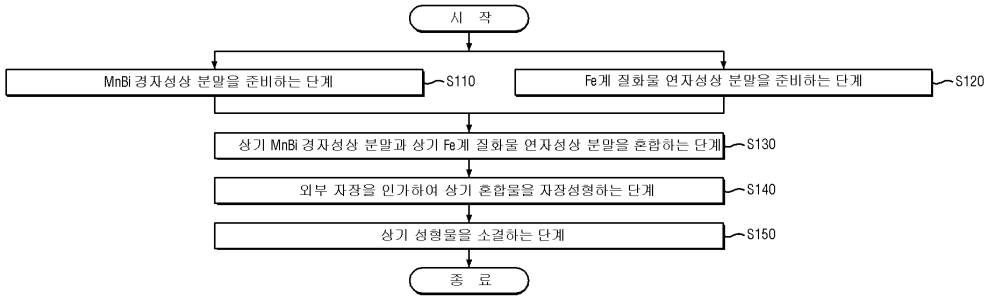
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **MnBi를 포함하는 Fe계 복합 자석 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 MnBi 경자성상 분말; 및 Fe 계 질화물 연자성상 분말을 포함하는 이방성 복합 소결 자석 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 희토류 원소를 이용하지 않는, MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01F 41/0253 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10062130
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 핵심소재원천기술개발사업
연구과제명 이론계산에 근거한 비대칭결정구조 희토류 free 철기반 차세대 영구자석소재 원천기술 개발(2/2)
기 여 율 1/1
주관기관 부산대학교산학협력단
연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

MnBi 경자성상 분말; 및

Fe 계 질화물 연자성상 분말을 포함하는 복합 자석.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 Fe계 질화물은 Fe 질화물, Fe-X 질화물 또는 Fe-M-X 질화물의 형태이고, 상기 X는 B, C, N로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나이고, 상기 M은 W, Al, Zr, Mn, Bi, Co, Ag, Pt로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 복합 자석.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 Fe계 질화물은 $Fe_{16}N_2$인 것을 특징으로하는 복합 자석.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 Fe 계 질화물 연자성상 분말은, 복수개의 Fe계 질화물 입자; 및 상기 복수개의 Fe계 질화물 입자들의 사이에 형성되는 복수개의 기공을 포함하고, 상기 복수개의 Fe계 질화물 입자가 응집되어, 단일의 Fe계 질화물 분말을 구성하는 복합 자석.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 Fe계 연자성상 질화물 분말은 고형구조의 Fe계 질화물 분말이고, 상기 고형구조의 Fe계 질화물 분말은, 제1Fe계 질화물 입자 및 제2Fe계 질화물 입자가 응집되어 구형의 형태를 구성하며, 상기 제1Fe계 질화물 입자 및 상기 제2Fe계 질화물 입자 사이에 상기 기공을 포함하는 복합 자석.

청구항 6

MnBi 경자성상 분말을 준비하는 단계;

Fe계 질화물 연자성상 분말을 준비하는 단계를 포함;

상기 MnBi 경자성상 분말과 상기 Fe계 질화물 연자성상 분말을 혼합하는 단계; 및

상기 MnBi 경자성상 분말과 상기 Fe계 질화물 연자성상 분말의 혼합 분말에 외부자장을 인가하여, 상기 혼합물을 자장성형하는 단계를 포함하는 복합 자석.의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 MnBi 경자성상 분말을 준비하는 단계는,

급속고화공정(Rapidly Solidification Process, RSP)으로 MnBi계 리본을 제조하는 단계;

제조된 비자성상 MnBi계 리본을 열처리하여 자성상 MnBi계 리본으로 변환하는 단계; 및

상기 제조된 자성상 리본을 분쇄하여 MnBi 경자성상 분말을 제조하는 단계를 포함하는 복합 자석의 제조방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 Fe계 질화물 연자성상 분말을 준비하는 단계는,

분무 공정을 통해 Fe계 액적을 형성하는 단계;

상기 Fe계 액적을 건조하여 Fe계 염분말을 형성하는 단계;

상기 Fe계 염분말을 산화하여 Fe계 산화물 분말을 형성하는 단계;

상기 Fe계 산화물 분말을 환원하여 α-Fe계 분말을 형성하는 단계; 및

상기 α-Fe계 분말을 질화하여 Fe계 질화물 분말을 형성하는 단계를 포함하는 복합 자석의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 Fe계 산화물 분말은 복수개의 Fe계 산화물 입자가 응집되어 단일의 Fe계 산화물 분말을 구성하며, 상기 복수개의 Fe계 산화물 입자들의 사이에 형성되는 복수개의 기공을 포함하는 복합 자석의 제조방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 α-Fe계 분말은 복수개의 α-Fe계 입자가 응집되어 단일의 α-Fe계 분말을 구성하며, 상기 복수개의 α-Fe계 입자들의 사이에 형성되는 복수개의 기공을 포함하는 복합 자석의 제조방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 Fe계 질화물 분말은 복수개의 Fe계 질화물 입자가 응집되어 단일의 Fe계 질화물 분말을 구성하며, 상기 복수개의 Fe계 질화물 입자들의 사이에 형성되는 복수개의 기공을 포함하는 복합 자석의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 MnBi를 포함하는 Fe계 복합 자석 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 희토류 원소를 이용하지 않는 MnBi를 포함하는 Fe계 복합 자석 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 영구자석은 외부인가 자장을 제거하여도 재료 내에서 자장을 보유하는 재료로써, 모터, 제네레이터 및 전자기기 등에 필수적으로 사용된다.

[0003] 특히 부가가치가 높고 여러산업에서 응용되는 비디오레코더, 컴퓨터 디스크드라이브, 전기모터 등에 적용되는 영구자석은 최종제품의 품질과 성능에 결정적인 영향을 미치게 된다.

[0004] 종래 영구자석을 제조하는 합금으로는 Alnico계 및 Ferrite계가 주종을 이루며 사용되어 왔으나 최근에는 전자, 통신, 기계부품의 소형화 및 고성능화가 추진됨에 따라 자기적 특성이 우수한 네오디뮴-철-붕소(Nd-Fe-B)계 재료가 자석에 널리 사용되고 있다.

[0005] 상기 네오디뮴-철-붕소(Nd-Fe-B)계 자석은 1982년 일본의 스미토모 특수 금속에서 개발하여 상업화한 자석으로 최대 자기 에너지가 가장 큰 강력한 영구 자석이다.

[0006] 하지만, 상기 네오디뮴-철-붕소(Nd-Fe-B)계 자석은 네오디뮴과 같은 희토류 원소를 포함하고 있다.

[0007] 이러한, 희토류 원소들은 상대적으로 공급량이 적어서 가격 상승 및/또는 미래에 공급량 부족에 직면할 수 있으며, 또한, 희토류 원소들을 포함하는 많은 영구자석들은 제조비용이 많이 소요된다.

[0008] 예를 들어, NdFeB 및 페라이트 자석 제조 공정은 일반적으로 재료 분쇄, 재료 압축, 및 1000℃를 상회하는 온도에서 소결하는 공정을 포함하며, 이들 모든 공정은 영구 자석들의 제조비용을 높이는 데에 기여한다. 또한, 희토류 원소를 채굴하기 위해서는 환경을 상당히 손상시켜야만 한다.

[0009] 따라서, 이러한 희토류 원소를 포함하는 영구자석을 대체할 수 있는 자성 재료가 필요한 실정이며, 최근에 있어서는 자성 분말의 새로운 고성능화가 요구되어 지고있다.

[0010] 이러한 고성능화의 수단으로서 자화가 높은 연자성상과 보자력이 높은 경자성상이 동일 조직 내에 균일하게 분포함과 동시에, 교환 상호작용에 의해 양자가 자기적으로 결합한 나노 복합재료 자석이 주목되어 있다.

[0011] 예를 들면, 일본공개특허 특개2008-117855호(이하, "특허문헌 1"이라 함.)에는 $Nd_2Fe_{14}B$화 합물의 경자성상을 코어로 하고, Fe의 연자성상을 쉘로 하는 코어 쉘 구조를 가지는 나노 복합재료 자석이 개시되어 있다.

[0012] 하지만, 특허문헌 1에 개시되어 있는 기술은 경자성 상에 희토류 원소인 Nd를 이용하고 있다.

[0013] 즉, 상술한 바와 같이, 희토류 원소는 고가임과 동시에, 공급이 불안정하게 될 우려가 있으므로, 가능한 한 희토류 원소의 사용을 억제하는 것이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 희토류 원소를 이용하지 않는, MMnBi를 포함하는 Fe계 복합 자석 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 지적된 문제점을 해결하기 위해서 본 발명은 MnBi 경자성상 분말; 및 Fe 계 질화물 연자성상 분말을 포함하는 복합 자석을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 Fe계 질화물은 Fe 질화물, Fe-X 질화물 또는 Fe-M-X 질화물의 형태이고, 상기 X는 B, C, N로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나이고, 상기 M은 W, Al, Zr, Mn, Bi, Co, Ag, Pt로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 복합 자석을 제공한다.

[0017] 또한, 본 발명은 상기 Fe계 질화물은 $Fe_{16}N_2$인 것을 특징으로하는 복합 자석을 제공한다.

[0018] 또한, 본 발명은 상기 Fe 계 질화물 연자성상 분말은, 복수개의 Fe계 질화물 입자; 및 상기 복수개의 Fe계 질화물 입자들의 사이에 형성되는 복수개의 기공을 포함하고, 상기 복수개의 Fe계 질화물 입자가 응집되어, 단일의 Fe계 질화물 분말을 구성하는 복합 자석을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 Fe계 연자성상 질화물 분말은 고형구조의 Fe계 질화물 분말이고, 상기 고형구조의 Fe계 질화물 분말은, 제1Fe계 질화물 입자 및 제2Fe계 질화물 입자가 응집되어 구형의 형태를 구성하며, 상기 제1Fe계 질화물 입자 및 상기 제2Fe계 질화물 입자 사이에 상기 기공을 포함하는 복합 자석을 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은 MnBi 경자성상 분말을 준비하는 단계; Fe계 질화물 연자성상 분말을 준비하는 단계를 포함; 상기 MnBi 경자성상 분말과 상기 Fe계 질화물 연자성상 분말을 혼합하는 단계; 및 상기 MnBi 경자성상 분말과 상기 Fe계 질화물 연자성상 분말의 혼합 분말에 외부자장을 인가하여, 상기 혼합물을 자장성형하는 단계를 포함하는 복합 자석을 제공한다.

[0021] 또한, 본 발명은 상기 MnBi 경자성상 분말을 준비하는 단계는, 급속고화공정 (Rapidly Solidification Process, RSP)으로 MnBi계 리본을 제조하는 단계; 제조된 비자성상 MnBi계 리본을 열처리하여 자성상 MnBi계 리본으로 변환하는 단계; 및 상기 제조된 자성상 리본을 분쇄하여 MnBi 경자성상 분말을 제조하는 단계를 포함하는 복합 자석을 제공한다.

[0022] 또한, 본 발명은 상기 Fe계 질화물 연자성상 분말을 준비하는 단계는, 분무 공정을 통해 Fe계 액적을 형성하는 단계; 상기 Fe계 액적을 건조하여 Fe계 염분말을 형성하는 단계; 상기 Fe계 염분말을 산화하여 Fe계 산화물 분말을 형성하는 단계; 상기 Fe계 산화물 분말을 환원하여 α-Fe계 분말을 형성하는 단계; 및 상기 α-Fe계 분말을 질화하여 Fe계 질화물 분말을 형성하는 단계를 포함하는 복합 자석을 제공한다.

[0023] 또한, 본 발명은 상기 Fe계 산화물 분말은 복수개의 Fe계 산화물 입자가 응집되어 단일의 Fe계 산화물 분말을 구성하며, 상기 복수개의 Fe계 산화물 입자들의 사이에 형성되는 복수개의 기공을 포함하는 복합 자석을 제공한다.

[0024] 또한, 본 발명은 상기 α-Fe계 분말은 복수개의 α-Fe계 입자가 응집되어 단일의 α-Fe계 분말을 구성하며, 상기 복수개의 α-Fe계 입자들의 사이에 형성되는 복수개의 기공을 포함하는 복합 자석을 제공한다.

[0025] 또한, 본 발명은 상기 Fe계 질화물 분말은 복수개의 Fe계 질화물 입자가 응집되어 단일의 Fe계 질화물 분말을 구성하며, 상기 복수개의 Fe계 질화물 입자들의 사이에 형성되는 복수개의 기공을 포함하는 복합 자석을 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에서는 희토류 원소를 이용하지 않는, MnBi를 포함하는 Fe계 복합 자석 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명에 따른 복합 자석은, 연자성 상과 경자성 상 사이에 교환 결합 작용이 작용하고, 연자성 상에서는 높은 자화를 경자성 상에서는 보자력을 얻은 자화곡선이 실현되게 되어, 결과적으로 에너지적(BH)max가 높은 자성 재료를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명에 따른 MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석을 제조하는 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

도 2a는 본 발명에 따른 MnBi 경자성상 분말을 준비하는 단계를 설명하기 하기 위한 흐름도이고, 도 2b는 본 발명에 따른 MnBi 경자성상 분말을 준비하는 단계를 설명하기 하기 위한 모식도이다.

도 3a는 본 발명에 따른 Fe계 질화물 연자성상 분말을 준비하는 단계를 설명하기 하기 위한 흐름도이고, 도 3b는 본 발명에 따른 Fe계 질화물 연자성상 분말을 준비하는 단계를 설명하기 하기 위한 모식도이다.

도 4a 및 도 4b는 MnBi를 포함하는 이방성 복합 자석의 M-H 이력곡선을 도시하는 그래프이다.

도 5는 MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석의 M-H 이력곡선을 도시하는 그래프이다.

도 6은 MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석의 M-H 이력곡선을 도시하는 그래프이다.

도 7a 및 도 7b는 본 발명에 따른 MnBi 경자성상 자성분말을 도시하는 실사진이다.

도 8은 고형구조의 Fe 염분말을 도시하는 실사진이다.

도 9는 고형구조의 Fe_2O_3을 도시하는 실사진이다.

도 10은 고형구조의 α-Fe 분말을 도시하는 실사진이다.

도 11은 고형구조의 $Fe_{16}N_2$을 도시하는 실사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0030] 아래 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시를 위한 구체적인 내용을 상세히 설명한다. 도면에 관계없이 동일한 부재번호는 동일한 구성요소를 지칭하며, "및/또는"은 언급된 아이템들의 각각 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.

[0031] 비록 제1, 제2 등이 다양한 구성요소들을 서술하기 위해서 사용되나, 이들 구성요소들은 이들 용어에 의해 제한되지 않음은 물론이다. 이들 용어들은 단지 하나의 구성요소를 다른 구성요소와 구별하기 위하여 사용하는 것이다. 따라서, 이하에서 언급되는 제1 구성요소는 본 발명의 기술적 사상 내에서 제2 구성요소일 수도 있음은 물

론이다.

[0032] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소 외에 하나 이상의 다른 구성요소의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0033] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0034] 공간적으로 상대적인 용어인 "아래(below)", "아래(beneath)", "하부(lower)", "위(above)", "상부(upper)" 등은 도면에 도시되어 있는 바와 같이 하나의 구성 요소와 다른 구성 요소들과의 상관관계를 용이하게 기술하기 위해 사용될 수 있다. 공간적으로 상대적인 용어는 도면에 도시되어 있는 방향에 더하여 사용시 또는 동작시 구성요소들의 서로 다른 방향을 포함하는 용어로 이해되어야 한다. 예를 들면, 도면에 도시되어 있는 구성요소를 뒤집을 경우, 다른 구성요소의 "아래(below)" 또는 "아래(beneath)"로 기술된 구성요소는 다른 구성요소의 "위(above)"에 놓여질 수 있다. 따라서, 예시적인 용어인 "아래"는 아래와 위의 방향을 모두 포함할 수 있다. 구성요소는 다른 방향으로도 배향될 수 있고, 이에 따라 공간적으로 상대적인 용어들은 배향에 따라 해석될 수 있다.

[0035] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0036] 도 1은 본 발명에 따른 MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석을 제조하는 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

[0037] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석을 제조하는 방법은 MnBi 경자성상 분말을 준비하는 단계를 포함한다(S110).

[0038] 상기 MnBi 경자성상 분말을 준비하는 단계는 하기와 같이 설명되어질 수 있다.

[0039] 도 2a는 본 발명에 따른 MnBi 경자성상 분말을 준비하는 단계를 설명하기 하기 위한 흐름도이고, 도 2b는 본 발명에 따른 MnBi 경자성상 분말을 준비하는 단계를 설명하기 하기 위한 모식도이다.

[0040] 먼저, 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 본 발명에 따른 MnBi 경자성상 분말을 준비하는 단계는, 급속고화공정(Rapidly Solidification Process, RSP)으로 MnBi계 리본(11)을 제조하는 단계를 포함한다(S111).

[0041] 보다 구체적으로, 상기 급속고화공정(Rapidly Solidification Process, RSP)은 1984년경부터 널리 이용되고 있는 공정으로서, 고온의 액체 상태로부터 상온 또는 주변 온도의 고체 상태까지 전이 기간 동안 과열(superheat) 및 잠열(latent heat)을 포함하는 열 에너지의 급속한 추출을 통하여 고체화된 마이크로 구조를 형성시키는 과정을 의미한다.

[0042] 다양한 종류의 급속고화공정이 개발되어 사용되고 있는데, 진공유도용융법(Vacuum Induction melting), 가압단조법(Squeeze casting), 스플랫 담금법(Splat quenching), 용융방사법(Melt spinning), 플래너 플로우 캐스팅법(Planer flow casting), 레이저 또는 전자빔 고화법(Laser or electron beam solidification) 등이 널리 활용되고 있으며, 이들 모두는 열의 급속한 추출을 통하여 고체화된 미세 구조를 형성시키는 것을 특징으로 한다.

[0043] 고화를 개시함에 앞서 열의 급속한 추출은 100℃ 또는 그 이상의 높은 온도에서 과냉각(undercooling)을 일으키는데, 이는 초당 1℃ 이하의 온도 변화를 수반하는 통상적인 캐스팅법과 비교되는 것이다. 냉각 속도는 5 내지 10 K/s 이상, 10 내지 10^2 K/s 이상, 10^3 내지 10^4 K/s 또는 10^4 내지 10^5 K/s 이상일 수 있으며, 이러한 급속고화공정은 고체화된 마이크로 구조를 형성시키는 원인이 된다.

[0044] MnBi 합금 조성의 재료를 가열, 용융하고, 그 용탕을 노즐로부터 사출하여 노즐에 대하여 회전하고 있는 냉각휠에 접촉시킴으로써 급냉응고하여 MnBi 리본을 연속적으로 제조한다.

[0045] 상기 급속고화공정(RSP) 중 냉각 휠을 사용하여 급랭과정을 수행하는 경우, 휠속도는 급랭시킨 합금의 성질에 영향을 미칠 수 있는데, 일반적으로 냉각 휠을 이용하는 급속응고 공정에서 휠의 원주속도가 빠를수록 휠에 닿는 물질이 더 큰 냉각효과를 얻을 수 있다. 일 구현예에 따르면, 본원 발명의 급속고화공정에서 휠의 원주속도는 10 내지 300 m/s 또는 30 내지 100 m/s이고, 좋기로는 60 내지 70 m/s일 수 있다.

[0046] 본 발명의 급속고화공정(RSP)을 통하여 제조된 비자성상인 MnBi 리본의 조성은, MnBi를 Mn_xBi_{100-x}로 표시할 때 X가 54 내지 57인 것일 수 있는데, MnBi의 조성은 $Mn_{54}Bi_{46}$, $Mn_{55}Bi_{45}$ 가 바람직하다. 다만, 본 발명에서 상기 제조된 비자성상인 MnBi 리본의 조성을 제한하는 것은 아니다.

[0047] 다음으로, 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 본 발명에 따른 MnBi 경자성상 분말을 준비하는 단계는, 제조된 비자성상 MnBi계 리본(11)을 열처리하여 자성상 MnBi계 리본(12)으로 변환하는 단계를 포함한다(S112).

[0048] 보다 구체적으로, 비자성상 MnBi계 리본에 자성을 부여를 위하여, 저온열처리를 수행할 수 있는데, 예컨대 280 내지 350℃의 온도, 그리고 진공 및 불활성가스 분위기 조건에서 저온열처리를 수행하고, 3시간 및 24시간 동안 열처리를 수행하여, 상기 비자성상 MnBi계 리본에 포함된 Mn의 확산을 유도하여 자성상의 Mn-Bi계 리본을 형성하고, 이를 통해 MnBi계 자성체를 제조할 수 있다.

[0049] MnBi 저온상(Low Temperature Phase; LTP) 형성을 위한 열처리를 통해서 자성상을 90% 이상, 더 우수하게는 95% 이상 포함할 수 있다. MnBi 저온상이 약 90% 이상 포함되면, MnBi계 자성체가 우수한 자기특성을 가질 수 있다.

[0050] 다음으로, 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 본 발명에 따른 MnBi 경자성상 분말을 준비하는 단계는, 상기 제조된 자성상 리본(12)을 분쇄하여 MnBi 경자성상 분말(13)을 제조하는 단계를 포함한다(S113).

[0051] 보다 구체적으로, MnBi 경자성상의 분말의 분쇄공정에서는, 좋기로는 분산제를 이용한 공정을 통해 분쇄 효율을 높이고 분산성을 개선할 수 있다.

[0052] 분산제로는 올레산($C_{18}H_{34}O_2$), 올레일 아민($C_{18}H_{37}N$), 폴리비닐피롤리돈 및 폴리소르베이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 분산제를 사용할 수 있으나 반드시 이에 제한되는 것은 아니며, 올레산을 분말 대비 1~10 중량%로 포함시킬 수 있다.

[0053] 또한, MnBi 경자성상의 분말의 분쇄공정에서는 볼 밀링을 사용할 수 있는데, 이 경우 예시적으로, 자성상의 분말, 볼(ball), 용매 및 분산제의 비율은 약 1:20:6:0.12 (질량비)으로, 볼은 Φ3~Φ5로 하여 볼 밀링을 수행할 수 있다. 이때, 상기 용매는 n-hexane을 이용할 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 구현예에 따르면, MnBi 경자성상의 분말의 분산제를 이용한 분쇄공정은 3~8 시간 동안 수행될 수 있으며, 이와 같이 LTP 열처리 및 분쇄공정이 끝난 MnBi 경자성상의 분말 크기는 그 직경이 0.5 내지 5㎛인 것일 수 있다.

[0055] 이로써, 본 발명에 따른 MnBi 경자성상 분말을 준비할 수 있으며, 다만, 본 발명에서 상기 MnBi 경자성상 분말을 제조하는 방법을 제한하는 것은 아니다.

[0056] 계속해서, 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석을 제조하는 방법은, Fe계 질화물 연자성상 분말을 준비하는 단계를 포함한다(S120).

[0057] 다만, 본 발명에서, 상기 S110 단계의 MnBi 경자성상 분말을 준비하는 단계와 상기 S120 단계의 Fe계 질화물 연자성상 분말을 준비하는 단계의 순서를 제한하는 것은 아니다.

[0058] 상기 Fe계 질화물 연자성상 분말을 준비하는 단계는 하기와 같이 설명되어질 수 있다.

[0059] 도 3a는 본 발명에 따른 Fe계 질화물 연자성상 분말을 준비하는 단계를 설명하기 하기 위한 흐름도이고, 도 3b는 본 발명에 따른 Fe계 질화물 연자성상 분말을 준비하는 단계를 설명하기 하기 위한 모식도이다.

[0060] 먼저, 도 3a 및 도 3b를 참조하면, 본 발명에 따른 Fe계 질화물 연자성상 분말을 준비하는 단계는, 분무 공정을 통해 Fe계 액적(100)을 형성하는 단계(S121)를 포함한다.

[0061] 이때, 상기 Fe계 액적은 Fe 액적, Fe-X 액적 또는 Fe-M-X 액적일 수 있으며, 상기 X는 B, C, N로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있으며, 상기 M은 W, Al, Zr, Mn, Bi, Co, Ag, Pt로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0062] 한편, 상기 Fe계 액적은 Fe 전구체와 용매를 혼합하여 분무 용액을 제조하거나, 또는, Fe 전구체와 X 전구체를 혼합하여 분무용액을 제조하거나, 또는, Fe 전구체, X 전구체 및 M 전구체와 용매를 혼합한 분무 용액을 제조한 후, 상기 분무 용액을 스프레이 장치를 통해 분무함으로써 형성할 수 있고, 상기 분무 공정은 공지된 스프레이법을 통해 진행할 수 있으며, 상기 스프레이법은 당업계에서 자명한 공정이므로, 이하 구체적인 설명은 생략하

기로 한다.

[0063] 상기 전구체 물질, 즉, Fe 전구체, X 전구체 또는 M 전구체는 용매에 쉽게 용해 가능한 질산염, 초산염, 염화물, 수화물, 탄산염 등의 염물질을 사용할 수 있으며, 또한 킬레이트와 결합된 염형태일 수 있다.

[0064] 이때, 상기 X는 Fe 결정 격자 사이에 침입이 용이하여 대칭성 감소 및 자기이방성을 증가시킬 수 있는 크기가 작은 원소로서, 상술한 바와 같이, B, C, N로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0065] 또한, 상기 M은 자기이방성 증대를 유도하기 위한 것으로, 4d 또는 5d 원소를 포함하는 염 형태로, 상술한 바와 같이, W, Al, Zr, Mn, Bi, Co, Ag, Pt로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0066] 또한, 상기 용매는 상술한 전구체가 용해될 수 있는 용매라면 특별히 제한이 없으며, 일례로 상기 용매는 증류수일 수 있으며, 또는, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알콜 등의 알코올계일 수 있다.

[0067] 또한, 상기 용매는 톨루엔, 사이클로헥산, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 에틸아세테이트, n-부틸아세테이트, 세룰솔브아세테이트, 염화메틸렌, 메틸에틸케톤, 디클로로메탄, 크실렌, 스타이렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나 일 수 있다.

[0068] 다음으로, 도 3a 및 도 3b를 참조하면, 본 발명에 따른 Fe계 질화물 연자성상 분말을 준비하는 단계는, 상기 Fe계 액적을 건조하여 Fe계 염분말(110)을 형성하는 단계(S122)를 포함한다.

[0069] 상기 Fe계 염분말(110)은, 상술한 S121 단계의 Fe계 액적을 건조함으로써 형성할 수 있으며, 즉, 상기 Fe계 액적의 종류에 따라 생성되는 Fe계 염분말이 결정될 수 있다.

[0070] 즉, 상기 Fe계 액적은 Fe 액적, Fe-X 액적 또는 Fe-M-X 액적일 수 있으므로, 상기 Fe계 염분말은 상기 Fe계 액적은 Fe 염분말, Fe-X 염분말 또는 Fe-M-X 염분말일 수 있다.

[0071] 한편, 상기 Fe계 염분말은 0.1㎛ 내지 10㎛의 크기로 형성될 수 있다.

[0072] 이때, 상기 Fe계 염분말은, 고형구조의 염분말(110)일 수 있다.

[0073] 본 발명에서 "고형구조"는 외각영역으로부터 내부영역까지 Fe계 염분말이 연속적으로 위치하는 구형의 형태를 의미한다.

[0074] 다음으로, 도 3a 및 도 3b를 참조하면, 본 발명에 따른 Fe계 질화물 연자성상 분말을 준비하는 단계는, 상기 Fe계 염분말을 산화하여 Fe계 산화물 분말(120)을 형성하는 단계(S123)를 포함한다.

[0075] 상기 산화단계는 산소분위기 하에서, 상기 Fe계 염분말을 200 내지 500℃로 열처리하여 Fe계 산화물(120)을 형성할 수 있다.

[0076] 상기 Fe계 산화물(120)은 0.1㎛ 내지 10㎛의 크기로 형성될 수 있다.

[0077] 보다 구체적으로, 고형구조의 Fe계 염분말(110)을 산화하여, 고형구조의 Fe계 산화물 분말(120)을 형성할 수 있다.

[0078] 본 발명에서 "고형구조"는 외각영역으로부터 내부영역까지 Fe계 산화물이 연속적으로 위치하는 구형의 형태를 의미한다.

[0079] 한편, 본 발명에서 상기 Fe계 산화물(120)은 복수개의 Fe계 산화물 입자가 응집되어 고형구조 Fe계 산화물을 구성하는 것을 특징으로 한다.

[0080] 보다 구체적으로, 도 3b를 참조하면, 고형구조의 Fe계 산화물(120)은 복수개의 Fe계 산화물 입자(121), 즉, 제1Fe계 산화물 입자(121a) 및 제2Fe계 산화물 입자(121b)가 응집되어 구형의 형태를 구성하며, 또한, 상기 고형구조의 Fe계 산화물(120)은 상기 복수개의 Fe계 산화물 입자(121)들의 사이에 형성되는 복수개의 기공(122)을 포함한다.

[0081] 즉, 본 발명에 따른 고형구조의 Fe계 산화물(120)은 복수개의 Fe계 산화물 입자(121)가 응집되어 구형의 형태를 구성하기 때문에, 상기 복수개의 Fe계 산화물 입자(121)들의 사이에 형성되는 제1기공(122a) 및 제2기공(122b)을 포함하는 복수개의 기공(122)을 포함할 수 있다.

[0082] 한편, 본 발명에서 상기 Fe계 산화물 입자(121)는 10nm 내지 200nm의 크기로 구성될 수 있으며, 즉, 10nm 내지 200nm의 크기의 Fe계 산화물 입자(121)가 응집하여, 0.1㎛ 내지 10㎛의 크기의 Fe계 산화물(120)을 구성할 수

있다.

[0083] 다음으로, 도 3a 및 도 3b를 참조하면, 본 발명에 따른 Fe계 질화물 연자성상 분말을 준비하는 단계는, 상기 Fe계 산화물 분말을 환원하여 α-Fe계 분말을 형성하는 단계(S124)를 포함한다.

[0084] 상기 환원단계는 수소분위기 하에서, 상기 Fe계 산화물을 300 내지 600℃로 열처리하여 α-Fe계 분말(130)을 형성할 수 있다.

[0085] 상기 환원단계에서의 수소분위기를 형성하기 위한 공정가스로는 H_2 등의 가스를 사용할 수 있다.

[0086] 상기 환원단계에서의 온도범위가 300℃ 미만인 경우에는 Fe계 산화물이 α-Fe계 분말로 충분히 환원되지 않으며, 온도범위가 600℃를 초과하는 경우에는 Fe계 산화물의 α-Fe계 분말로의 환원은 충분히 일어나나, 후술하는 α-Fe계 입자 사이의 소결이 진행되어 바람직하지 않다.

[0087] 이때, 상기 α-Fe계 분말(130)은 0.1㎛ 내지 10㎛의 크기로 형성될 수 있다.

[0088] 보다 구체적으로, 고형구조의 Fe계 산화물(120)을 산화하여, α-Fe계 분말(130)을 형성할 수 있다.

[0089] 본 발명에서 "고형구조"는 외각영역으로부터 내부영역까지 α-Fe계 분말이 연속적으로 위치하는 구형의 형태를 의미한다.

[0090] 한편, 본 발명에서 상기 α-Fe계 분말(130)은 복수개의 α-Fe계 입자가 응집되어 고형구조 α-Fe계 분말을 구성하는 것을 특징으로 한다.

[0091] 보다 구체적으로, 도 3b를 참조하면, 고형구조의 α-Fe계 분말(130)은 복수개의 α-Fe계 입자(131), 즉, 제1α-Fe계 입자(131a) 및 제2α-Fe계 입자(131b)가 응집되어 구형의 형태를 구성하며, 또한, 상기 고형구조의 α-Fe계 분말(130)은 상기 복수개의 α-Fe계 입자(131)들의 사이에 형성되는 복수개의 기공(132)을 포함한다.

[0092] 즉, 본 발명에 따른 고형구조의 α-Fe계 분말(130)은 복수개의 α-Fe계 입자(131)가 응집되어 구형의 형태를 구성하기 때문에, 상기 복수개의 α-Fe계 입자(131)들의 사이에 형성되는 제1기공(132a) 및 제2기공(132b)을 포함하는 복수개의 기공(132)을 포함할 수 있다.

[0093] 한편, 본 발명에서 상기 α-Fe계 입자(131)는 10nm 내지 200nm의 크기로 구성될 수 있으며, 즉, 10nm 내지 200nm의 크기의 α-Fe계 입자(131)가 응집하여, 0.1㎛ 내지 10㎛의 크기의 α-Fe계 분말(130)을 구성할 수 있다.

[0094] 다음으로, 도 3a 및 도 3b를 참조하면, 본 발명에 따른 Fe계 질화물 연자성상 분말을 준비하는 단계는, 상기 α-Fe계 분말을 질화하여 Fe계 질화물 분말을 형성하는 단계(S125)를 포함한다.

[0095] 상기 질화단계는 질화분위기 하에서, 상기 α-Fe계 분말을 100 내지 200℃로 열처리하여 Fe계 질화물을 형성할 수 있다.

[0096] 상기 질화단계에서의 질화분위기를 형성하기 위한 공정가스로는 N_2 또는 NH_3 등의 가스를 사용할 수 있다.

[0097] 또한, 상기 질화단계에서의 온도범위가 100℃ 미만인 경우에는 α-Fe계 분말이 Fe계 질화물로 충분히 질화되지 않으며, 온도범위가 200℃를 초과하는 경우에는 예를 들어, γ'-Fe_4N이나, ε'-$Fe_{2\sim3}N$이 생성되어, $Fe_{16}N_2$의 단상을 얻는 것이 어려울 수 있다.

[0098] 이때, 상기 Fe계 질화물(140)은 0.1㎛ 내지 10㎛의 크기로 형성될 수 있다.

[0099] 보다 구체적으로, 고형구조의 α-Fe계 분말(130)을 질화하여, Fe계 질화물(130)을 형성할 수 있다.

[0100] 본 발명에서 "고형구조"는 외각영역으로부터 내부영역까지 Fe계 질화물이 연속적으로 위치하는 구형의 형태를 의미한다.

[0101] 한편, 본 발명에서 상기 Fe계 질화물(140)은 복수개의 Fe계 질화물 입자가 응집되어 고형구조 Fe계 질화물을 구성하는 것을 특징으로 한다.

[0102] 보다 구체적으로, 도 3b를 참조하면, 고형구조의 Fe계 질화물(140)은 복수개의 Fe계 질화물 입자(141), 즉, 제1Fe계 질화물 입자(141a) 및 제2Fe계 질화물 입자(141b)가 응집되어 구형의 형태를 구성하며, 또한, 상기 고형구조의 Fe계 질화물(140)은 상기 복수개의 Fe계 질화물 입자(141)들의 사이에 형성되는 복수개의 기공(142)을

포함한다.

[0103] 즉, 본 발명에 따른 고형구조의 Fe계 질화물(140)은 복수개의 Fe계 질화물 입자(141)가 응집되어 구형의 형태를 구성하기 때문에, 상기 복수개의 Fe계 질화물 입자(141)들의 사이에 형성되는 제1기공(142a) 및 제2기공(142b)을 포함하는 복수개의 기공(142)을 포함할 수 있다.

[0104] 한편, 본 발명에서 상기 Fe계 질화물 입자(141)는 10nm 내지 200nm의 크기로 구성될 수 있으며, 즉, 10nm 내지 200nm의 크기의 Fe계 질화물 입자(141)가 응집하여, 0.1㎛ 내지 10㎛의 크기의 Fe계 질화물(140)을 구성할 수 있다.

[0105] 이상과 같은 방법에 의하여, 본 발명에 따른 Fe계 질화물의 자성 분말을 제조할 수 있으며, 이때, 상기 Fe계 질화물은 Fe 질화물, Fe-X 질화물 또는 Fe-M-X 질화물의 형태일 수 있으며, 상기 X는 B, C, N로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있으며, 상기 M은 W, Al, Zr, Mn, Bi, Co, Ag, Pt로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있으며, 바람직하게 상기 Fe계 질화물은 $Fe_{16}N_2$인 것이 바람직하다.

[0106] 이로써, 본 발명에 따른 Fe계 질화물의 자성 분말을 준비할 수 있으며, 다만, 본 발명에서 상기 Fe계 질화물의 자성 분말을 제조하는 방법을 제한하는 것은 아니다.

[0107] 계속해서, 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석을 제조하는 방법은, 상기 MnBi 경자성상 분말과 상기 Fe계 질화물 연자성상 분말을 혼합하는 단계를 포함한다(S130).

[0108] 보다 구체적으로, 상기 MnBi 경자성상 분말과 상기 Fe계 질화물 연자성상 분말의 혼합에서는 윤활제(Lubricant)를 이용하여 자장성형체를 제조할 수도 있다.

[0109] 상기 윤활제로는 에틸 부티레이트(ethyl butyrate), 메틸 카프릴레이트(methyl caprylate), 메틸 라우레이트(ethyl laurate) 또는 스테아레이트를 사용할 수 있으며, 좋기로는 에틸 부티레이트, 메틸 카프릴레이트, 메틸 라우레이트, 아연 스테아레이트 등이 사용될 수 있다. 특히 메틸 카프릴레이트를 분말 대비 1 내지 10 중량%, 3 내지 7 중량% 또는 5 중량%로 포함하는 것이 더욱 바람직하다.

[0110] 일 구현예에 따르면, 상기 MnBi 경자성상 분말과 상기 Fe계 질화물 연자성상 분말의 혼합 공정은 분말들이 분쇄되지 않도록 1분 내지 1시간 이내에 신속하게 수행하는 것이 바람직하며, 최대한 분쇄 없이 혼합하는 것이 바람직하다.

[0111] 한편, 상기 MnBi 경자성상 분말과 상기 Fe계 질화물 연자성상 분말의 혼합 공정에서, 각 분말의 산화를 방지하기 위해 n-hexane의 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

[0112] 또한, 상기 MnBi 경자성상 분말과 상기 Fe계 질화물 연자성상 분말의 혼합은 초음파분쇄기(ultrasonicator)를 통해 혼합하여, 상기 MnBi 경자성상 분말과 상기 Fe계 질화물 연자성상 분말이 상호 분산되어 혼합되도록 하는 것이 바람직하다.

[0113] 또한, 초음파분쇄기(ultrasonicator)를 통해 혼합한 이후에, 예를 들어, 볼텍스 믹서(vortex mixer)와 같은 믹서를 통해 추가적인 혼합을 진행할 수 있다.

[0114] 계속해서, 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석을 제조하는 방법은, 상기 MnBi 경자성상 분말과 상기 Fe계 질화물 연자성상 분말의 혼합 분말에 외부자장을 인가하여, 상기 혼합물을 자장성형하는 단계를 포함한다(S140).

[0115] 보다 구체적으로, 본 단계에서는 합금분말의 자장성형 공정을 통해 자장방향과 분말의 C축 방향을 평행하게 배향시켜 이방성을 확보하게 된다. 이와 같이 자장 성형을 통하여 일축방향으로 이방성을 확보한 이방성 자석은 등방성 자석과 비교하여 우수한 자기적 특성을 가지게 된다.

[0116] 자장 성형은 자장 사출성형기, 자장 성형 프레스 등을 사용하여 수행될 수 있으며, ADP(axial die pressing) 방법, TDP(transverse die pressing)의 방법 등으로 실시될 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0117] 이때, 상기 자장 성형 단계는 0.1 내지 5.0 T, 0.5 내지 3.0 T, 또는 1.0 내지 2.0 T의 자기장 하에서 수행될 수 있다.

[0118] 계속해서, 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석을 제조하는 방법은, 상기 자장성형된 성형물을 소결하는 단계를 포함한다(S150).

[0119] 보다 구체적으로, 치밀화 자석 제조 시, 입자성장 및 산화 억제를 위해 저온에서의 선택적 열처리로 핫 프레스 소결(hot press sintering), 열간 정수압 소결(hot isotactic pressing), 방전 플라즈마 소결(spark plasma sintering), 로 소결(furnace sintering) 및 마이크로파 소결(microwave sintering) 등을 사용할 수 있으나, 보다 바람직하게는, 핫 프레스 소결(hot press sintering)을 통해, 상기 자장성형된 성형물을 소결하는 것이 바람직하다.

[0120] 이상의 방법에 의하여, 본 발명에 따른 MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석을 제조할 수 있다.

[0121] 이상과 같은 본 발명에 따른 MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석을 정리하면 다음과 같다.

[0122] 즉, 본 발명에 따른 MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석은, MnBi 경자성상 분말; 및 Fe 계 질화물 연자성상 분말을 포함한다.

[0123] 또한, 상기 Fe계 질화물은 Fe 질화물, Fe-X 질화물 또는 Fe-M-X 질화물의 형태일 수 있으며, 상기 X는 B, C, N로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있으며, 상기 M은 W, Al, Zr, Mn, Bi, Co, Ag, Pt로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있으며, 바람직하게 상기 Fe계 질화물은 $Fe_{16}N_2$인 것이 바람직하다.

[0124] 또한, Fe 계 질화물 연자성상 분말은, 복수개의 Fe계 질화물 입자; 및 상기 복수개의 Fe계 질화물 입자들의 사이에 형성되는 복수개의 기공을 포함하고, 상기 복수개의 Fe계 질화물 입자가 응집되어, 단일의 Fe계 질화물 분말을 구성하는 것이 바람직하다.

[0125] 이때, 상기 Fe계 연자성상 질화물 분말은 고형구조의 Fe계 질화물 분말일 수 있으며, 상기 고형구조의 Fe계 질화물 분말은, 제1Fe계 질화물 입자 및 제2Fe계 질화물 입자가 응집되어 구형의 형태를 구성하며, 상기 제1Fe계 질화물 입자 및 상기 제2Fe계 질화물 입자 사이에 상기 기공을 포함할 수 있다.

[0126] 또한, 상기 Fe계 질화물 입자는 1nm 내지 500nm의 크기이고, 상기 Fe계 질화물 입자가 응집하여, 0.1㎛ 내지 10㎛의 크기의 상기 Fe계 질화물 분말을 구성할 수 있다.

[0127] 한편, 본 발명에 따른 이방성 복합 소결 자석은, MnBi 경자성상 분말; 및 Fe 계 질화물 연자성상 분말을 포함을 포함하는 나노 복합재료 자석에 해당한다.

[0128] 즉, 본 발명에 따른 이방성 복합 소결 자석은 희토류 원소를 사용하지 않으며, 따라서, 본 발명에서는 희토류 원소를 이용하지 않는, MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석을 제공할 수 있다.

[0129] 한편, 일반적으로, 나노 복합재료 자석이란 나노미터(nm) 오더의 미세한 보자력이 큰 경자성 상과 자화가 높은 연자성 상과의 2상의 복합 조직으로 구성되고, 이들의 양 상 사이에 자기적인 교환 결합 작용이 작용하고, 마치 균일하고 균일한 자석과 같이 행동하는 자석이다. 이때, 경자성 상과 연자성 상이 자성 스프링에서 결합되어 있는 자화 움직임을 나타내는 것에서 교환 스프링 자석이라고도 불린다.

[0130] 구체적으로, 상기 나노 복합재료 자석은 경자성 상과 연자성 상과의 복합 조직을 nm 오더까지 미세화하면, 연자성 상과 경자 성상 사이에 교환 결합 작용이 작용하고, 반전 자장을 부여해도 연자성 상의 자화 반전이 경자성 상의 자화에 교환 결합 작용으로 저지된다. 이때, 자화곡선은 교환 결합 작용에 의해 연자성 상과 경자성 상이 마치 단상 자석인 것 같이 행동하게 되고, 그 결과, 연자성 상에서는 높은 자화를 경자성 상에서는 보자력을 얻은 자화곡선이 실현되게 되어, 결과적으로 에너지적(BH)max가 높은 자성 재료를 얻을 수 있게 된다.

[0131] 따라서, 본 발명에 따른 이방성 복합 소결 자석은, 연자성 상과 경자성 상 사이에 교환 결합 작용이 작용하고, 연자성 상에서는 높은 자화를 경자성 상에서는 보자력을 얻은 자화곡선이 실현되게 되어, 결과적으로 에너지적(BH)max가 높은 자성 재료를 얻을 수 있다.

[0132] 이하에서는 본 발명에 따른 실험예를 통해 본 발명을 설명하기로 하며, 다만, 하기 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실험예에 제한되는 것은 아니다.

[0133] **1. MnBi 경자성상 자성분말의 제조**

[0134] **[비자성상 MnBi 계 리본의 제조]**

[0135] MnBi 분말 제조를 위하여 chip 형태의 Mn과 Bi를 조성비를 맞추어 혼합하였다. 이때, Mn의 경우 표면 산화로 인하여 chip 표면에 Mn-oxide가 생성되어 있기 때문에 질산(20~30 vol.%)+에탄올(70~80 vol.%) 혼합 용액을 이용하여 산세를 통해 표면 산화막(Mn-oxide)을 제거하여 사용하였으며, 표면의 산화막이 제거된 Mn은 에탄올을 이

용하여 잔류하고 있는 산을 제거할 수 있도록 충분히 세척하였다.

[0136] Mn은 54~57 at.%, Bi는 43~46 at.%로 제어하여 혼합하고, 최적의 조건은 Mn 56 at.%, Bi 44 at.%로 하였을 때 가장 많은 함량의 MnBi LTP(low temperature phase) 상을 얻을 수 있었다.

[0137] 혼합된 Mn과 Bi는 고진공 분위기로 제어할 수 있는 RSP(rapid solidification process)를 이용하여 리본형태로 제조하였고, Mn, Bi 혼합체를 quartz nozzle (nozzle size-0.4 mm)에 넣고 nozzle과 RSP wheel의 간격은 5 mm로 제어하여 위치시킨 후, RSP 챔버의 상태를 고진공 분위기 (9×10^{-5} torr)로 제어한 후 Ar를 투입하여 7.9 torr 정도의 저진공 분위기로 제어하였다.

[0138] 유로로를 이용하여 약 1분 간 용해시켜 MnBi 혼합 용탕을 제조하고, Ar을 약 0.07 MPa의 압력으로 가하여 고속(4,000 rpm)으로 회전하는 Cu wheel에 분사하여 MnBi 리본을 제조하였다.

[0139] **[자성상 MnBi 계 리본의 제조]**

[0140] 제조된 MnBi 리본은 Ar 분위기에서 290~350℃의 온도에서 6시간 동안 열처리하여 MnBi LTP 상을 얻었으며, 이때, 300℃의 온도에서 가장 높은 수율의 MnBi LTP 상을 얻을 수 있었다.

[0141] **[MnBi 경자성상 분말의 제조]**

[0142] 제조된 MnBi 리본을 분말형태로 파쇄하기 위하여 지르코니아 볼과 혼합하여 ball mill 공정으로 파쇄하였다.

[0143] MnBi 리본은 5 g, 지르코니아 볼은 75 g으로 하고, n-hexane을 용매로 이용하여 분쇄하였고, ball mill 공정은 30분 작업 + 15분 휴식을 3회 반복하여 총 1시간 30분의 분쇄 시간을 거쳤다.

[0144] 이후, 분쇄된 MnBi 분말을 지르코니아 볼과 분리하고, 미분의 MnBi 분말을 얻기 위하여 50~100㎛의 크기를 지니는 sieve를 이용하여 MnBi 분말을 회수하였다.

[0145] 도 7a 및 도 7b는 본 발명에 따른 MnBi 경자성상 자성분말을 도시하는 실사진이다.

[0146] 도 7a 및 도 7b에 도시된 바와 같이, 분쇄공정을 거친 MnBi 경자성상 자성 분말의 경우, 전체적으로 약 1~2㎛의 크기를 지니는 것을 확인할 수 있다.

[0147] **2. Fe 계 질화물 연자성상 분말의 제조**

[0148] **[Fe계 염분말의 제조]**

[0149] $Fe_{16}N_2$ 자성분말의 제조를 위해서, 분무건조(spray-dry) 공정을 통한 고형구조의 Fe 염분말을 제조하였다.

[0150] 상기 고형구조의 Fe 염분말을 제조하기 위한 분무건조 용액은, 혼합용액의 전체 100wt% 대비 Fe_2NO_3 hydrate의 전구체가 60 내지 80wt%의 농도가 되도록 용매인 물에 용해시켜 제조하였다.

[0151] 또한, 상기 중공구조의 Fe 염분말을 제조하기 위한 분무건조 용액은, 혼합용액의 전체 100wt% 대비 Fe_2NO_3 hydrate의 전구체가 30 내지 60wt%의 농도가 되도록 용매인 물 및 에탄올에 용해시켜 제조하였다.

[0152] 즉, 상기 혼합용액을 분무하여 Fe 액적을 형성하고, 이후 상기 Fe 액적을 건조하는 Fe 염입자를 제조하였으며, 상기 건조공정은 inlet 온도는 200도, outlet 온도는 110도 이상을 유지하면서, 고형구조의 Fe 염분말을 제조하였다.

[0153] 도 8은 고형구조의 Fe 염분말을 도시하는 실사진이다.

[0154] 도 8을 참조하면, 고형구조의 Fe 염분말은 모두 구형임을 확인할 수 있다.

[0155] **[Fe계 산화물의 제조]**

[0156] 상기 고형구조의 Fe 염분말을 400 내지 500 ℃로 유지된 박스로에서 5시간 동안 산화시켜 최종적으로 Fe_2O_3의 Fe계 산화물을 제조하였다.

[0157] 이때, 고형구조의 Fe 염분말을 산화하여 고형구조의 Fe_2O_3를 형성하였다.

[0158] 도 9는 고형구조의 Fe_2O_3을 도시하는 실사진이다.

[0159] 도 9를 참조하면, 고형구조의 Fe_2O_3은 복수개의 Fe_2O_3 입자가 응집되어 구형의 형태를 구성하며, 또한, 상기 복수개의 Fe_2O_3 입자들의 사이에 기공을 포함하는 것을 확인할 수 있다.

[0160] **[α-Fe계 분말의 제조]**

[0161] 상기 고형구조의 Fe_2O_3를 환원하여, α-Fe 분말을 제조하였다.

[0162] 이때, 고형구조의 Fe_2O_3을 산화하여 고형구조의 α-Fe 분말을 형성하였다.

[0163] 상기 환원공정은 각각의 산화물을 수소(99.999%)를 이용한 수소분위기하에서, 300 내지 600 ℃로 유지된 튜브형로 또는 유동층 반응기에서 3 내지 15 시간동안 환원시켜 α-Fe상을 가지는 Fe 분말을 제조하였다.

[0164] 도 10은 고형구조의 α-Fe 분말을 도시하는 실사진이다.

[0165] 도 10을 참조하면, 고형구조의 α-Fe 분말은 복수개의 α-Fe 입자가 응집되어 구형의 형태를 구성하며, 또한, 상기 복수개의 α-Fe 입자들의 사이에 기공을 포함하는 것을 확인할 수 있다.

[0166] 이때, 환원공정 중, Fe_2O_3 나노입자가 산소가 탈락되면서 서로 병합됨으로써, 기공이 형성되며, 이 과정 중에도 상기 고형구조의 Fe_2O_3의 형태를 그대로 유지하고 있음을 확인할 수 있다.

[0167] **[Fe계 질화물의 제조]**

[0168] 상기 고형구조의 α-Fe 분말을 질화하여, $Fe_{16}N_2$의 Fe 질화물을 제조하였다.

[0169] 이때, 고형구조의 α-Fe 분말을 질화하여 고형구조의 $Fe_{16}N_2$을 형성하였다.

[0170] 상기 질화공정은 각각의 α-Fe 분말을 암모니아 가스(99.999%)를 이용하여 120 내지 200 ℃로 유지된 튜브형로 또는 유동층 반응기에서 8 내지 15 시간동안 질화시켜, a-Fe 상을 가지는 $Fe_{16}N_2$을 제조하였다.

[0171] 도 11은 고형구조의 $Fe_{16}N_2$을 도시하는 실사진이다.

[0172] 도 11을 참조하면, 고형구조의 $Fe_{16}N_2$은 복수개의 $Fe_{16}N_2$ 입자가 응집되어 구형의 형태를 구성하며, 또한, 상기 복수개의 $Fe_{16}N_2$ 입자들의 사이에 기공을 포함하는 것을 확인할 수 있다.

[0173] 이때, 질화공정 이후에도 상기 고형구조의 α-Fe 분말의 형태를 그대로 유지하고 있음을 확인할 수 있으며, 본 발명에 따른 Fe 계 질화물은 α"-$Fe_{16}N_2$의 상을 형성하였음을 확인하였다.

[0174] **3. MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석의 제조**

[0175] MnBi 분말과 FeN 분말은 질량비를 조정하여 혼합하였고, 이때, 혼합을 위한 용매는 각 분말의 산화를 방지하기 위하여 n-hexane을 이용하였다. MnBi+FeN 혼합 분말은 1g을 기준으로 진행하였고, n-hexane은 약 15 ㎖를 사용하였다.

[0176] MnBi+FeN 혼합 분말은 bath 형태의 ultrasonicator를 이용하여 10분 분산 + 5분 휴식을 3회 반복하여 MnBi와 FeN 분말이 분산되고 혼합될 수 있도록 하였고, Ultrasonicator를 이용하여 분산 및 혼합한 분말은 vortex mixer를 이용하여 추가 혼합을 진행하였다. vortex mixer에서는 약 3분 간 3회 혼합하였다.

[0177] 분산 및 혼합된 MnBi+FeN 혼합 분말은 n-hexane과 함께 graphite 몰드에 투입하여 자장을 이용한 정렬을 진행하였다. 분산 및 혼합된 MnBi+FeN 혼합 분말이 투입된 graphite 몰드는 약 6 T의 pulse 자장을 이용하여 혼합 분말을 자장 중 정렬하였고, 자장을 이용하여 혼합 분말이 정렬되어 있는 graphite 몰드는 고진공 hot press를 이용하여 bulk 자석으로 제조하였다.

[0178] Hot press를 진행하기에 앞서 graphite 몰드에 잔류하고 있는 n-hexane을 충분히 제거하기 위하여 hot press 챔버를 저진공으로 유지하여 약 1시간 동안 n-hexane을 휘발시켜 제거한 후 hot press 공정을 진행하였고, 6 X 10^{-5} torr의 고진공 분위기에서 hot press 공정을 진행하였다.

[0179] Hot press는 시편에 압력을 가하여 300 MPa의 압력에 도달했을 때 종료하도록 진행하였으며, 이때, 온도는 상온 ~ 160℃에서 진행하였으며, 온도 승온에서 hot press 종료까지 약 35분 가량 소요되었고, 가압 시간은 약 15~20

분 정도 소요되었다.

[0180] 이상의 방법에 의해 제조된, 본 발명에 따른 MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석의 특성을 실험하였다.

[0181] 도 4a 및 도 4b는 MnBi를 포함하는 이방성 복합 자석의 M-H 이력곡선을 도시하는 그래프이다.

[0182] 도 4a 및 도 4b에서 "hot press" 조건은 본 발명에 따른 핫 프레스 공정을 통해 소결을 진행하여 MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석을 제조한 경우를 도시하고 있으며, "powder" 조건은 핫 프레스 공정을 통해 소결을 진행하지 않고, MnBi 분말과 FeN 분말을 단순 혼합하여 MnBi를 포함하는 이방성 복합 자석을 제조한 경우를 도시하고 있다.

[0183] 표 1은 도 4a 및 도 4b의 조건에 따른 보자력을 도시하는 표이다.

표 1

[0184]

조건		Hc(Oe)
조건 1	MnBi_FeN hot press 소결 자석	2006.5
조건 2	MnBi_FeN 단순 혼합 성형 자석	414.65

[0185] 도 4a 및 도 4b, 표 1을 참조하면, 동일한 MnBi 경자성상 자성분말과 Fe 계 질화물 연자성상 분말을 사용하였음에도 불구하고, 조건 1과 조건 2는, 보자력에 있어서 매우 큰 차이가 있음을 확인할 수 있다.

[0186] 조건 1의 경우 고진공 hot press 공정을 통해 이방성 복합 소결 자석을 제조함으로써, 분말의 산화를 억제하여 보자력이 증가된 것으로 판단되며, 조건 2의 경우, 분말을 단순 혼합 성형하여 이방성 복합 자석을 제조함으로써, 제조시 분말의 산화가 발생하여 보자력이 감소한 것으로 판단된다.

[0187] 따라서, 조건 2의 대기중의 혼합 성형체의 자석보다 본 발명에 따른 조건 1의 고진공 hot press 공정에 따른 혼합 성형체의 보자력이 매우 우수함을 확인할 수 있다.

[0188] 도 5는 MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석의 M-H 이력곡선을 도시하는 그래프이다.

[0189] 도 5에서는 핫 프레스 공정을 통해 소결을 진행한 조건을 동일하게 하되, MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석을 구성하는 인자에 따른 특성을 실험하였다.

[0190] 즉, 도 5에서 "MnBi-FeN"은 상술한 도 4a 및 도 4b의 조건 1로, MnBi 분말과 FeN 분말을 혼합한 후, 핫 프레스 공정을 통해 소결을 진행하여 MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석을 제조한 경우를 도시하고 있으며, "MnBi-Fe"은 MnBi 분말과 Fe 분말을 혼합한 후, 핫 프레스 공정을 통해 소결을 진행하여 MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석을 제조한 경우를 도시하고 있다.

[0191] 표 2는 도 5의 조건에 따른 보자력을 도시하는 표이다.

표 2

[0192]

조건		Hc(Oe)
조건 1	MnBi_FeN hot press 소결 자석	2006.5
조건 3	MnBi_Fe hot press 소결 자석	1131.1

[0193] 도 5 및 표 2를 참조하면, 동일한 핫 프레스 공정을 통해 소결을 진행하였음에도 불구하고, MnBi 경자성상 자성분말과 Fe 계 질화물 연자성상 분말을 사용한 조건 1에 비하여, MnBi 경자성상 자성분말과 Fe 계 분말을 사용한 조건 2의 경우는, 보자력에 있어서 큰 차이가 있음을 확인할 수 있다.

[0194] 결국, 동일한 핫 프레스 공정을 통해 소결을 진행한다하더라도, MnBi 경자성상 자성분말과 Fe 계 질화물 연자성상 분말을 사용하는 것이, MnBi 경자성상 자성분말과 Fe 계 분말을 사용하는 것보다 보자력이 우수함을 확인할 수 있다.

[0195] 도 6은 MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석의 M-H 이력곡선을 도시하는 그래프이다.

[0196] 도 6에서는 핫 프레스 공정을 통해 소결을 진행한 조건을 동일하게 하되, MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석을 구성하는 인자에 따른 특성을 실험하였다.

[0197] 즉, 도 6에서 "MnBi-Fe"은 상술한 도 5의 조건 3로, MnBi 분말과 Fe 분말을 혼합한 후, 핫 프레스 공정을 통해 소결을 진행하여 MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석을 제조한 경우를 도시하고 있으며, "MnBi+Fe_160C press_nitriding 3hr"은 MnBi 분말과 Fe 분말을 혼합한 후, 핫 프레스 공정을 통해 소결을 진행하고, 이후, Fe 분말을 질화하여 MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석을 제조한 경우를 도시하고 있다.

[0198] 즉, "MnBi+Fe_160C press_nitriding 3hr"의 조건은, MnBi 분말과 Fe 분말을 혼합한 후, 핫 프레스 공정을 통해 소결을 진행하고, 이후, Fe 분말을 160℃의 온도에서 3시간 동안 질화하여 MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석을 제조한 경우를 의미한다.

[0199] 표 3은 도 6의 조건에 따른 보자력을 도시하는 표이다.

표 3

[0200]

조건		Hc(Oe)
조건 3	MnBi_Fe hot press 소결 자석	1131.1
조건 4	MnBi+Fe_160C press_nitriding 3hr	554.23

[0201] 조건 4의 경우, MnBi 분말과 Fe 분말을 혼합한 후, 핫 프레스 공정을 통해 소결을 진행하고, 이후, Fe 분말을 160℃의 온도에서 3시간 동안 질화하여 MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석을 제조한 경우이므로, 최종적인 MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석은, 상술한 바와 같은 본 발명의 조건 1과 유사하다.

[0202] 즉, 조건 1의 경우, Fe 계 질화물 연자성상 분말 자체를 MnBi 경자성상 자성분말과 혼합하여 핫 프레스 공정을 통해 소결을 진행한 경우이고, 조건 4의 경우, Fe 계 분말을 MnBi 경자성상 자성분말과 혼합하여 핫 프레스 공정을 통해 소결을 진행한 후, 상기 Fe 계 분말을 질화하여 FeN의 형태로 질화한 경우이다.

[0203] 도 6 및 표 3을 참조하면, 조건 4의 경우, 최종적인 MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석의 형태가 상술한 바와 같은 본 발명의 조건 1과 유사하기는 하나, 조건 3의 경우보다 보자력 특성이 매우 나빠짐을 확인할 수 있다.

[0204] 따라서, 본 발명에서는 Fe 계 질화물 연자성상 분말 자체를 MnBi 경자성상 자성분말과 혼합하여 핫 프레스 공정을 통해 소결을 진행하여 MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석을 제조하는 경우의 보자력 특성이 가장 우수함을 확인할 수 있다.

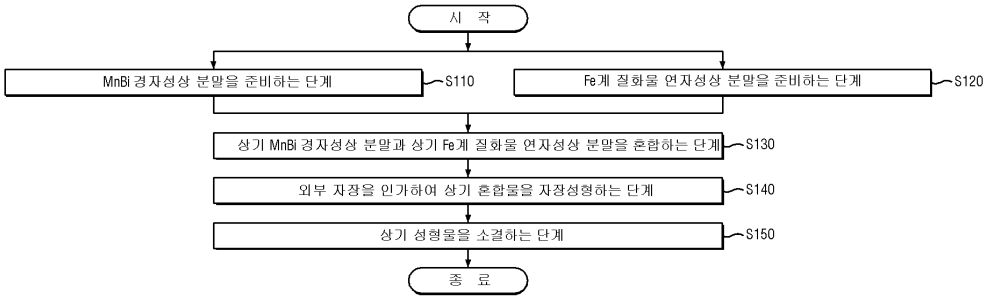
[0205] 이상과 같은 본 발명에 따르면, 본 발명에서는 희토류 원소를 이용하지 않는, MnBi를 포함하는 이방성 복합 소결 자석을 제공할 수 있다.

[0206] 또한, 본 발명에 따른 이방성 복합 소결 자석은, 연자성 상과 경자성 상 사이에 교환 결합 작용이 작용하고, 연자성 상에서는 높은 자화를 경자성 상에서는 보자력을 얻은 자화곡선이 실현되게 되어, 결과적으로 에너지적(BH)max가 높은 자성 재료를 얻을 수 있다.

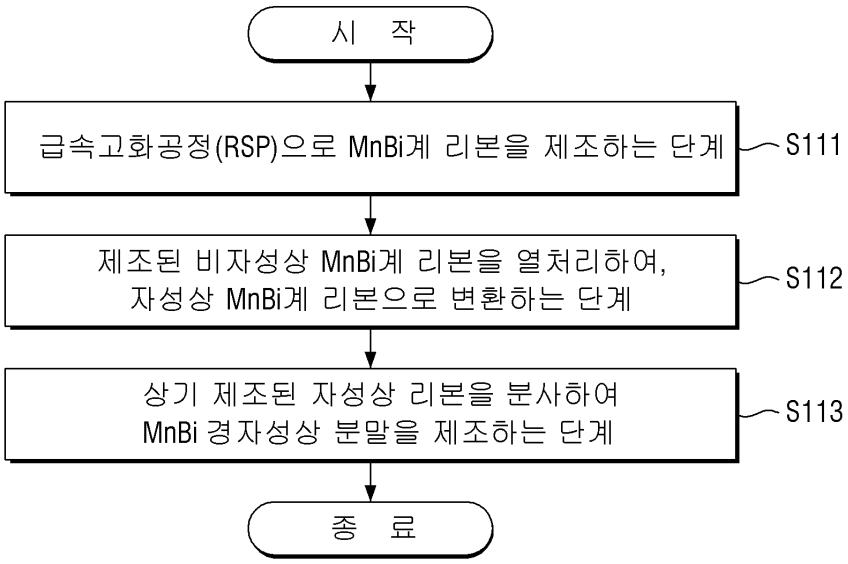
[0207] 이상과 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

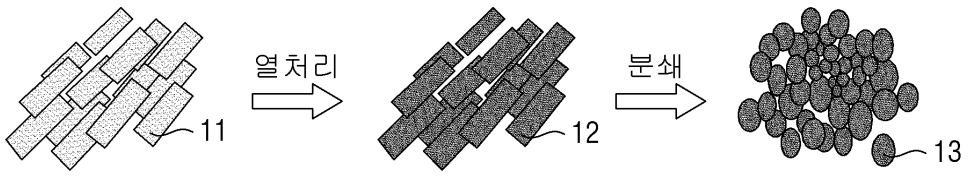
도면1



도면2a

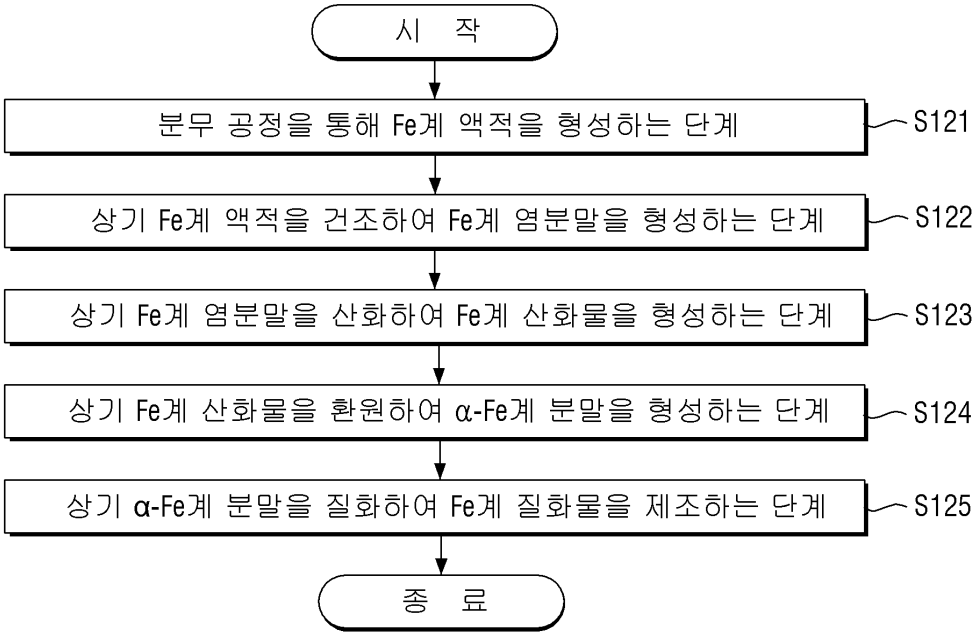


도면2b

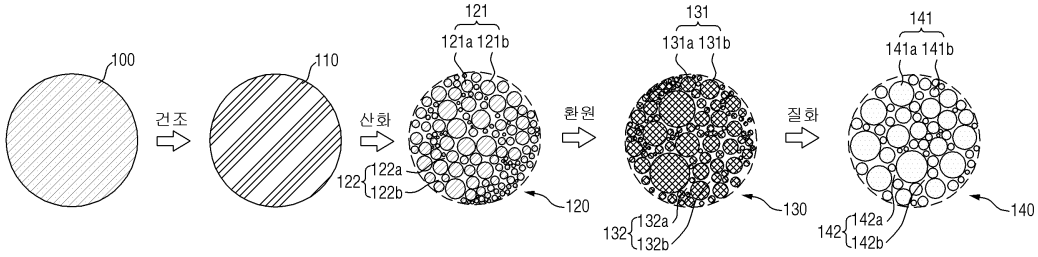


(a) 비자성상 MnBi계리본 (B) 자성상 MnBi계리본 (B) MnBi 경자성상 분말

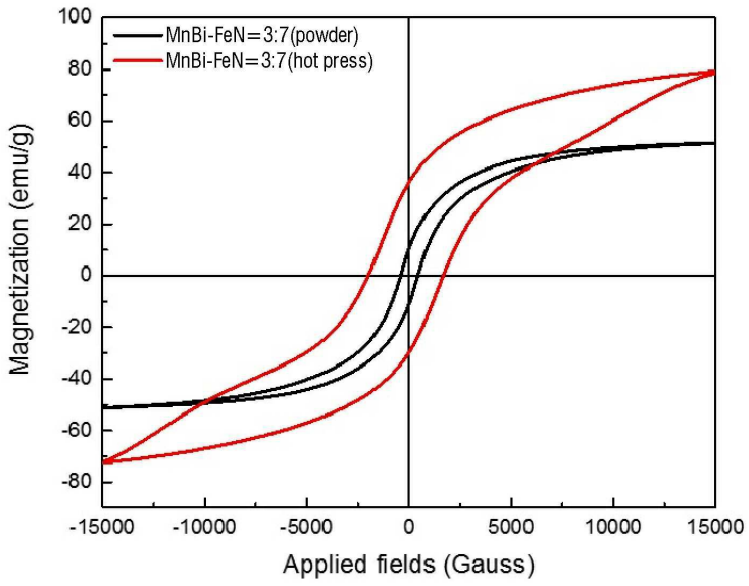
도면3a



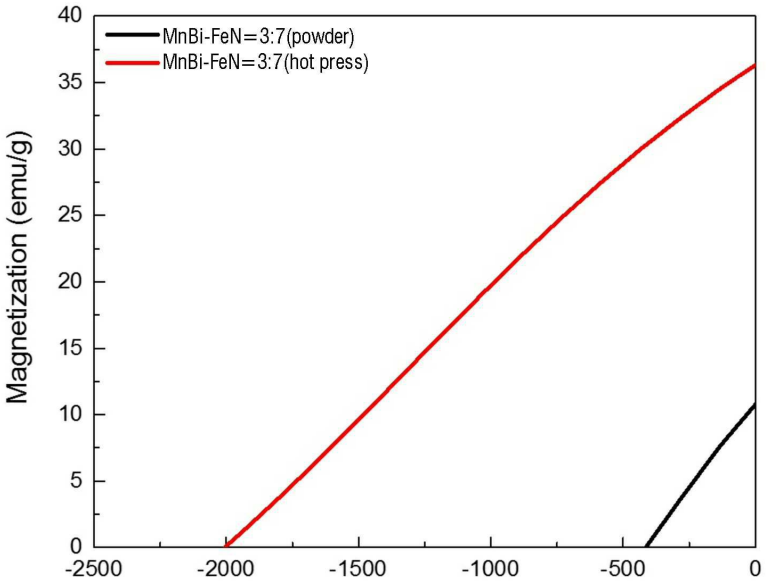
도면3b



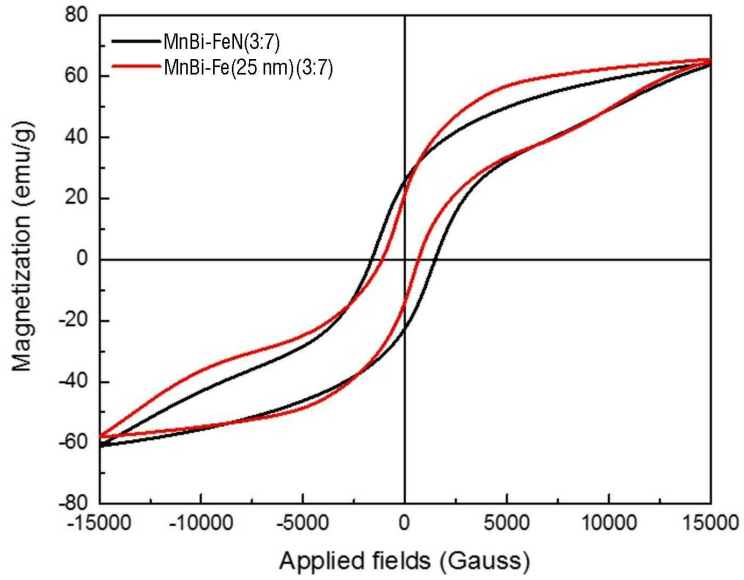
도면4a



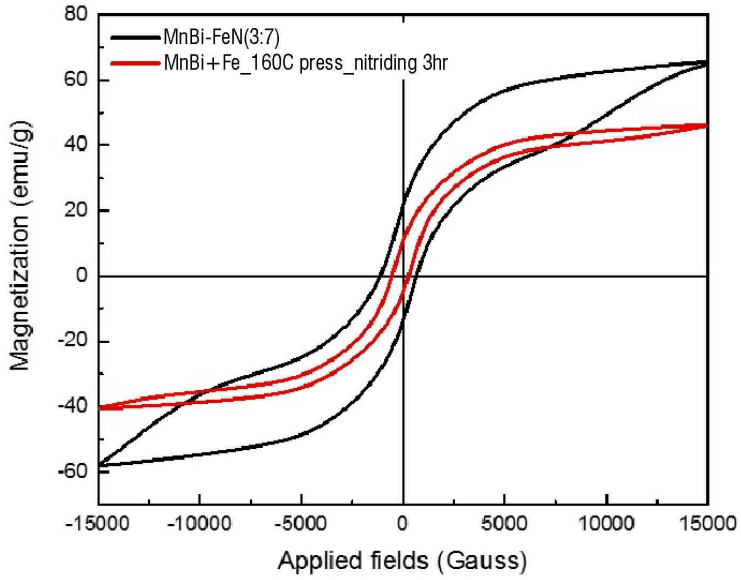
도면4b


MnBi-FeN=3:7(powder)
MnBi-FeN=3:7(hot press)
Magnetization (emu/g)
40
35
30
25
20
15
10
5
0
-2500
-2000
-1500
-1000
-500
0

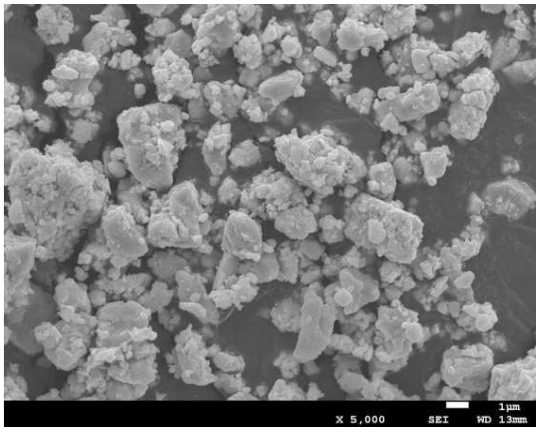
도면5


MnBi-FeN(3:7)
MnBi-Fe(25 nm)(3:7)
Magnetization (emu/g)
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-15000
-10000
-5000
0
5000
10000
15000
Applied fields (Gauss)

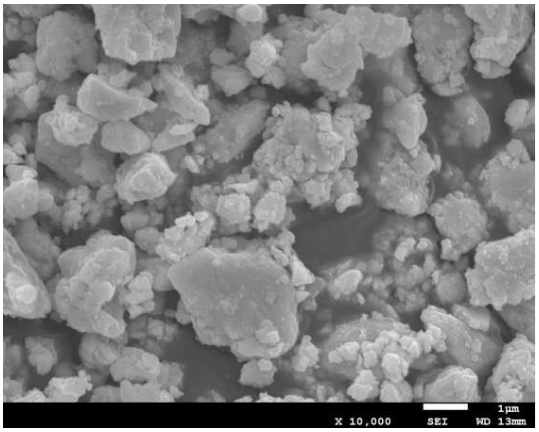
도면6



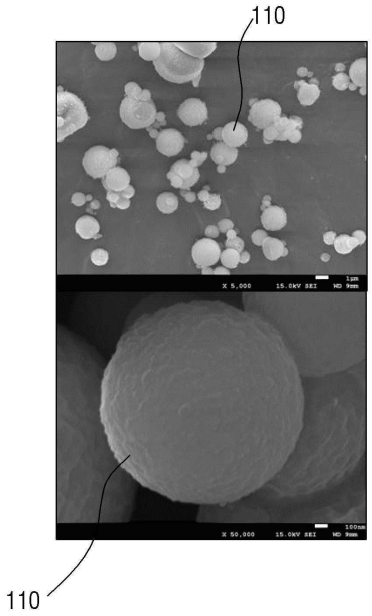
도면7a



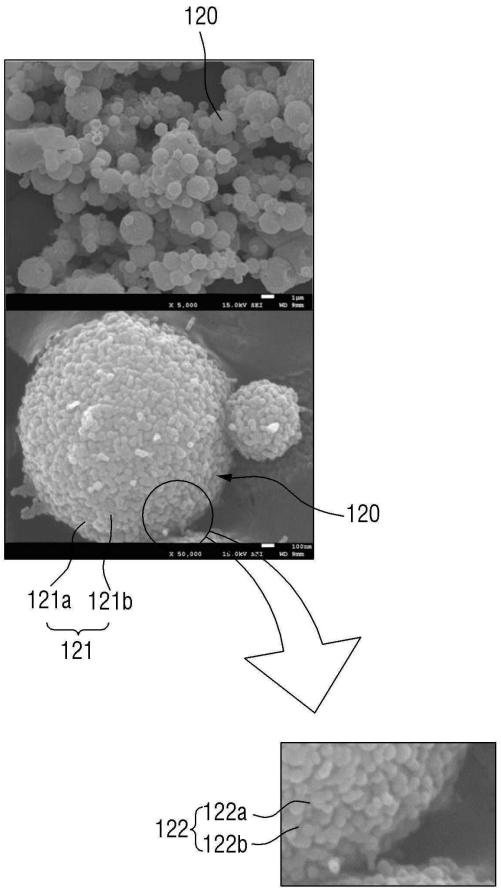
도면7b



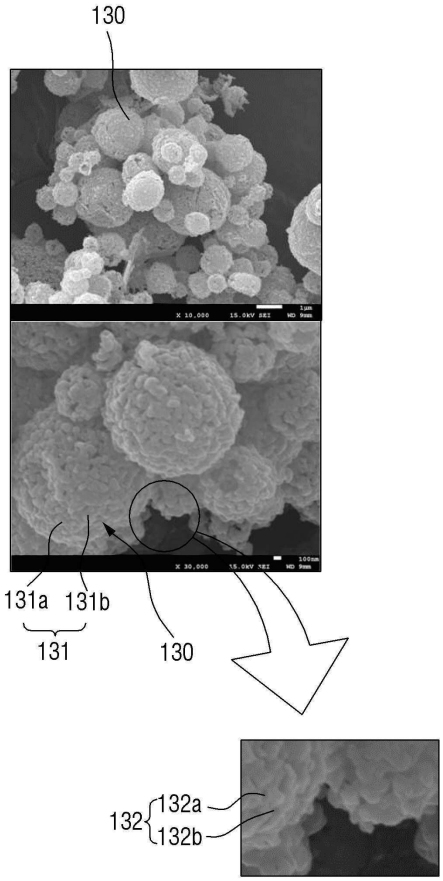
도면8



도면9



도면10



도면11

