

(Ce-Didymium)-Fe-B 합금의 자기적 성질에 관한 연구

A study on the magnetic properties of (Ce-Didymium)-Fe-B alloy

김종오* · 노재승*

(Chong-Oh Kim · Jae-Seung Roh)

요 약

본 연구는 34wt% (5Ce-Didymium)-Fe-1wt%B 합금의 분말입도, 성형압력 및 소결온도에 따른 자기적 성질에 관하여 연구하였다. 그리고 각각의 자기적 성질에 영향을 주는 인자를 알아내기 위하여 밀도측정, 미세조직 및 자구를 관찰하였다. 미세조직은 금속현미경을 이용하여 관찰하였으며, 자구는 Bitter 법으로 관찰하였다. 결과는 아래와 같다.

(1) 분말의 입도와 결정립 크기가 작아질수록 경질자기 특성은 증가하였으며, 소결온도가 증가할수록 경질자기 특성도 증가하였다. 그러나 압력은 1000kg/cm² 일때 가장 좋은 경질자기 특성이 얻어졌다.

(2) 결정립이 클수록 자구의 구조는 복잡했으며 미세한 결정립일수록 큰 결정립에 비해 큰 보자력을 갖는다. 포화된 후에는 거의 모든 결정립이 단자구였으며, 열적으로 탈자되었을 경우에는 모두가 multi-domain 였다.

(3) 가장 우수한 경질자기 특성은 3~5 μ m의 분말을 사용하여 1080 $^{\circ}$ C에서 소결한 후 590 $^{\circ}$ C에서 열처리한 시편에서 얻어졌으며 (BH)_{max}는 241.6 kJ·m⁻³이다.¹⁾

ABSTRACT

A present study describes the effect of particle size, applied pressure and sintering temperature on the magnetic properties of 34wt% (5 Ce-Didymium)-Fe-1%B. For these properties, microstructure and magnetic domain structure of sintered magnets were checked. Magnetic domain structure and microstructure were examined by Bitter method and optical microscope, respectively.

The magnetic properties increased with decreasing the particle size and grain size, and with increasing the sintering temperature. Better magnetic properties were achieved by compaction at 1000kg/cm². The magnetic domain structure had complex patterns with increasing the grain size. And finer grain size had showed higher coercivity. After saturation, much of grains had almost single domain struc-

*충남대학교 재료공학과

ture, but after thermally demagnetization, all of grains had the multidomain structure.

The good magnetic properties were obtained by heat treatment for an hour at 590°C after sintering for an hour at 1080°C . In this case, the maximum of B and H product was 241.6 KJ·m⁻³.

1. 서 론

1960년 중반이후 전자산업의 혁명으로 고성능 Sm-Co 계 영구자석의 생산이 매년 증가되었다. 그러나 Sm 과 Co의 공급이 제한된 관계¹⁾로 새로운 R-Fe-B자석이 (R : rare-earth elements) 개발되었다. 1984년 Sagawa 등²⁾은 R-Fe-B 3원계에서 여러종류의 상이 존재함을 발견하였으며 그중 Nd-Fe-B 계의 새로운 화합물을 기초로해서 분말야금법으로 최대 자기에너지적이 360KJ·cm⁻³인 영구자석을 제조하는데 성공하였다. Nd-Fe-B 자석의 높은 자기특성은 Nd₂Fe₁₄B 급속간 화합물의 형성때문이며 이 화합물은 a=8,80Å, c=12.19Å의 정방정 구조로³⁾서 c축에 강한 결정자기 이방성을 가지며 La를 제외한 Ce, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Ho, Tm, 그리고 Y와 같은 여러 희토류 원소에서 형성된다.⁴⁾ 그러나 Nd는 희토류 광물중에 Sm보다는 풍부하나 희토류 광물이 산화물로 존재하므로, 원광에서 이들을 환원시켜 순수한 Nd를 추출하는 과정은 여러 단계를 거쳐야한다.¹⁾

1985년 Homma^{1),5)} 등은 Nd 를 추출하기 이전의 단계에서 Ce, Nd, Pr 을 함유한 Ce-Didymium을 사용하여 Nd-Fe-B 와 성능이 비슷한 영구자석을 개발하는데 성공하였다. Ce, Pr 및 Nd 는 희토류 광물중에 풍부하며 Didymium 은 Nd Pr 의 혼합물이다.

따라서 (Ce-Didymium)-Fe-B 자석은 Nd-Fe-B 나 Sm-Co 에 비하여 풍부하고 저렴하여 공업적으로 우수한 재료가 된다.

최근 전자산업의 급속한 발전으로 고성능 영구자석의 개발은 필수적이며 국내에서도 R-Fe-B 계 영구자석의 연구가 활발히 추진되고 있으나 아직 미미한 상태에 있다.

본 연구에서는 (Ce-Didymium)-Fe-B 계 자석에 관한 기존의 연구에서 미비했던 분말의 크기와 성형압력, 그리고 소결온도에 따른 경질자기적 특성의 변화를 실험적으로 규명하는 것을 목적으로 하였으며, 이를 위해 밀도측정과 미세조직 및 자구를 관찰하였으며 감자곡선을 측정, 해석하였다.

연구에 사용된 시료는 (Ce-Didymium)-Fe-B 합금중 가장 성능이 우수하다고 알려진 34wt.% (5Ce-Didymium)-Fe-1wt.% B 의 조성을 선택하여 분말야금법으로 제작하였다.

2. 실험방법

2-1. 시료제작

Ce-Didymium 합금의 조성은 표 1과 같다.

Table 1. Composition of Ce-Didymium alloy.

표 1. Ce-Didymium 합금의 조성

Elements	REM	Fe	Mg	AL	Ca	Si	Ti
wt. %	82.73	17.15	0.01	0.07	0.01	0.02	0.01

(a)

Elements	Nd	La	Ce	Pr	Sm	Tot.REM
wt. %	60.73	0.01	4.10	17.76	0.04	82.73

(b)

Elements/REM	Ce/REM	Nd/REM	Pr/REM
wt. %	4.96	73.41	21.46

(c)

Ce-Didymium 합금과 99.99%의 전해철과 99.5%의 결정 boron 을 평량한후 진공유도용 해로에서 녹여 모합금을 제작하였다. 이렇게 만들어진 모합금을 grinding 하여 산화피막을 제거한 후 공기중에서 조분쇄하여 표준망체를 이용하여 80~200mesh 의 분말과 200mesh 이하 ($<74\mu\text{m}$)의 분말로 분급하였다. 80~200mesh의 분말을 분쇄매개체로 hexane 을 이용하여 산화를 방지하면서 ball mill을 사용하여 미분쇄하였다. 미분쇄한 분말을 주사전자현미경 (SEM) 을 이용하여 분말의 입도를 측정하였다. 이렇게 제조된 분말을 hexane 이 함유된 slurry 상태로 금형에 넣고 전자석을 이용하여 $720\text{KA}\cdot\text{m}^{-1}$ 의 자장을 가하여 분말을 자기적으로 정렬시킨후 $1500\text{Kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 자기적 정렬방향에 수직으로 가압하였다.

이렇게 하여 제조된 분말 성형체를 약 10^{-5} torr 의 진공분위기에서 $1020^{\circ}\text{C}\sim 1080^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 1시간동안 소결시킨후 로냉시켰다. 열처리 에 따른 보자력의 변화를 관찰하기 위하여 1080°C 에서 소결한 시편을 Ce-Fe 의 공정온도인 592°C 보다 약간 낮은 590°C 에서 1시간 동안 열처리하였다.

2-2. 측정

제작된 시편의 자기적 특성을 알아보기 위해 밀도측정, 조직 및 자구관찰, 그리고 감자곡선을 측정하였다.

미세조직은 시편의 표면을 $0.05\mu\text{m}$ 알루미늄 분말로 미세연마하여 관찰하였으며, 이러한 기계적 연마시에 결정립계는 자연부식되므로 부식처리는 하지 않았다.

자구관찰은 Bitter 법을 이용하였는데 직경 500\AA 의 Fe_3O_4 (magnetite)를 포함한 Colloid 상태의 Bitter 용액을 시편의 연마된 표면위에

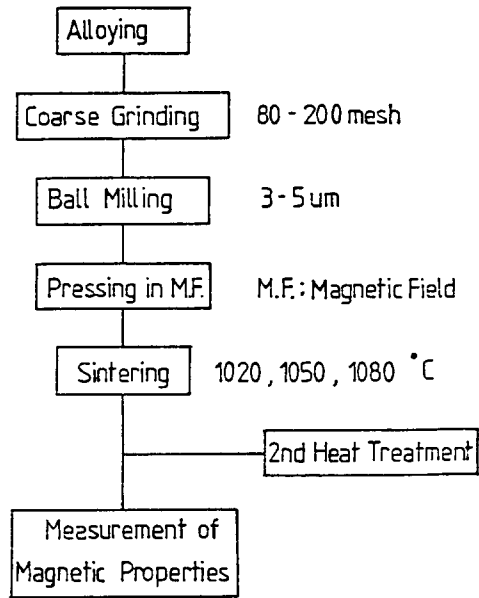


그림 1. 실험과정 순서도

Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

떨어뜨려 magnetite 가 잘 분포하도록 한후 금속현미경으로 관찰하였다.

완성된 시편은 최고 $2400\text{KA}\cdot\text{m}^{-1}$ 의 자장을 가할 수 있는 D. C. B-H Loop Tracer (일본 RIKEN DENSHI 사)를 사용하여 $4\pi\text{I-H}$ 감자곡선을 측정하고 이로부터 잔류자속밀도 (Br) 보자력 (iHc), 그리고 최대자기에너지적 (BH) max 를 구하였다.

이상과 같은 실험과정을 간략히 도식화하면 그림 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 분말의 특성

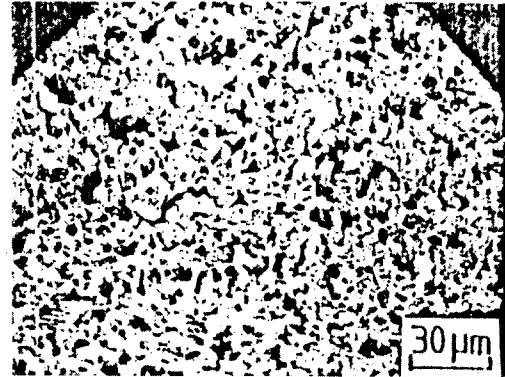
$80\sim 200\text{mesh}$ 의 조분말을 1시간 ball milling 한 미분말을 주사전자현미경으로 관찰한 결과 평균 입도는 약 $3\sim 5\mu\text{m}$ 였으며 입자의 끝이 일정한 각을 갖는 angular 형태였다.

3-2. 자구관찰

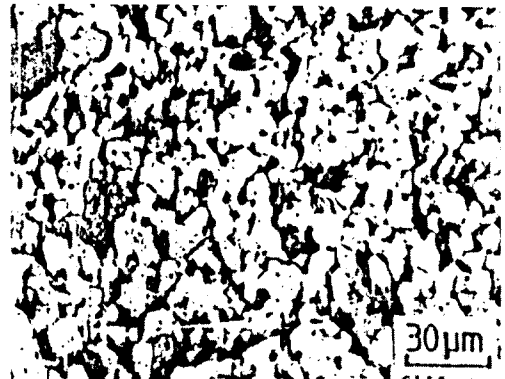
그림 2는 c축에 수직한 면에 대한 자구이다. (a)는 $2400\text{KA}\cdot\text{m}^{-1}$ 로 착자시킨 상태인데 사진에서 알수 있듯이 대부분의 결정립은 단자구이다. (b)는 열적으로 탈자시킨 시편의 자구로 모든 결정립은 multi-domain이다. 사진에서 평균결정립의 크기는 약 $10\mu\text{m}$ 정도인데 실제 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 자석의 임계단자구입자 크기는 $0.26\sim 0.92\mu\text{m}^{(1)(6)}$ 로 결정립의 크기가 훨씬 크다. 때문에 탈자되었을 때의 각 결정립은 많은 자구를 가지고 있는 것이다. Nd-rich⁽⁶⁾나 Ce-rich⁽¹⁾ 상으로 생각되는 결정립계에는 자구가 관찰되지 않은 것으로 보아 자기적 성질이 없는 것으로 보인다. 그림 (c)는 c축에 평행한 면의 자구인데 c축에 수직한 면인 (a)와 비교하여 큰 차이가 없다.

그림 3은 결정립의 크기에 따른 자구를 비교한 것으로 (a), (b) 모두 $2400\text{KA}\cdot\text{m}^{-1}$ 으로 착자시킨 상태이다. 결정립이 큰 (b)는 결정립이 작은 (a)에서보다 훨씬 복잡한 자구를 가지고 있으며 (a)에서는 관찰되지 않는 spike 자구가 보인다. 실제 보자력을 비교해보면 (a)는 $528\text{KA}\cdot\text{m}^{-1}$ 이고 (b)는 $432\text{KA}\cdot$

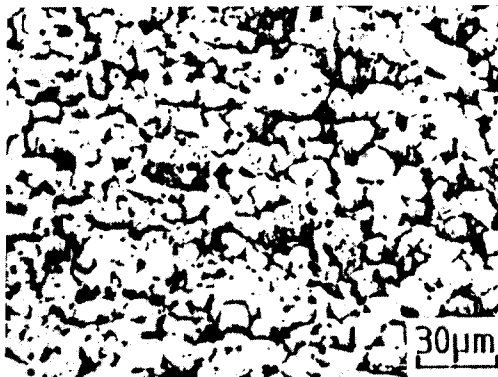
m^{-1} 이다. 따라서 결정립이 작을 수록 큰 결정립에 비해 높은 보자력을 갖는다는 것을 알수 있다. 막대형 자구의 폭은 약 $1\sim 2\mu\text{m}$ 이다.



(b)



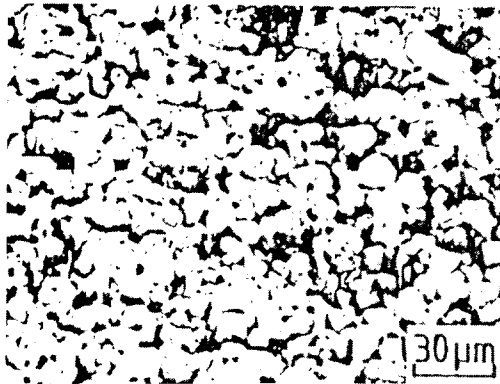
(c)



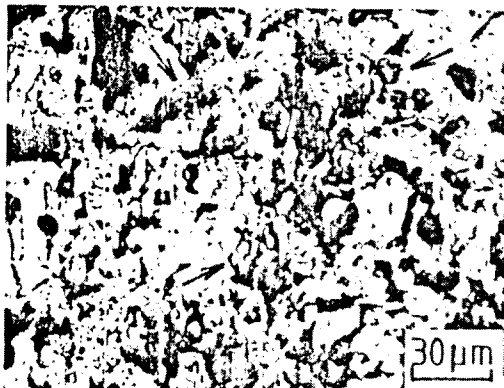
(a)

그림 2. Bitter법으로 관찰한 자구: (a) $2400\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ 으로 착자시킨 c-축에 수직한 면. (b) 열적으로 탈자시킨 자구 (c) $2400\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ 으로 착자시킨 c-축에 평행한 면.

Fig. 2. Magnetic domain observed by Bitter method. (a) Domain structure on perpendicular c-axis saturated with $2400\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ (b) Thermally demagnetized. (c) Domain structure on parallel to the c-axis.



(a)



(b)

그림 3. Bitter법으로 관찰한 자구, 결정립의 크기가 큰 (b) 는 작은 결정립을 갖는 자석 (a) 에 비해 보자력이 작다.

Fig. 3. Magnetic structure on perpendicular c-axis, Magnet (b) had larger grain size and lower coercivity than magnet (a), Arrows indicate spike domain.

3-3. 분말입도에 따른 자기적 특성

분말입도에 따른 자기적 특성을 알아보기 위해 200mesh 이하($<74\mu\text{m}$)의 분말과, 200mesh 이하의 분말을 조분쇄하여 표준망체로 분급한 400~500mesh ($25\sim37\mu\text{m}$)의 분말

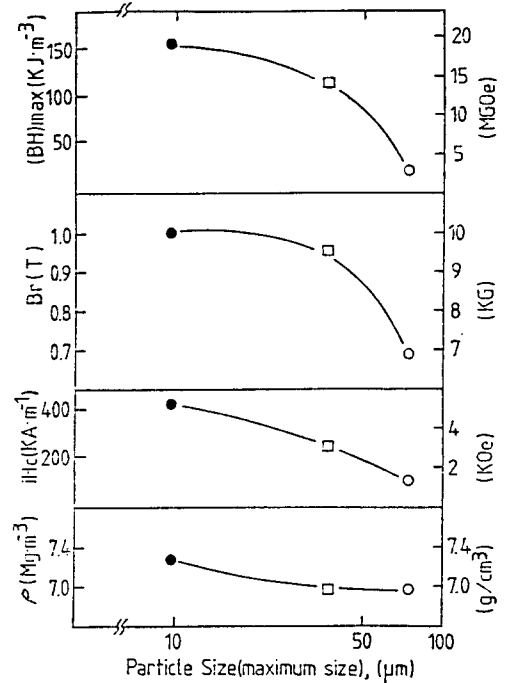


그림 4. 분말입도의 변화에 따른 자기적 특성
Fig. 4. Magnetic properties as a function of particle size.

을 사용하여 $3\sim5\mu\text{m}$ 의 분말과 비교하였다. 각각의 값은 모두 $1500\text{kg}/\text{cm}^3$ 으로 성형하여 1050°C 에서 소결했을 때의 값이다.

그림 4는 각각의 분말입도에 따른 자기적 특성의 결과이다. 분말의 입도가 커질수록 밀도는 점차 떨어지고, 잔류자속밀도와 보자력도 입도가 커질수록 감소하였다.

현미경 미세조직을 관찰한 결과 입도가 큰 분말을 사용한 시편은 입자간의 결합을 충분히 이루지 못했음을 알수 있었다 (그림 5).

3-4. 성형압력에 따른 자기적 특성

인가자장 $720\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$ 의 상태에서 각각 $500\text{kg}/\text{cm}^3$, $1000\text{kg}/\text{cm}^3$, $1500\text{kg}/\text{cm}^3$ 의 압력 변화를 주어 성형압력에 따른 자기특성을 측정하였다. 이때 사용한 시료는 $3\sim5\mu\text{m}$ 의 분말

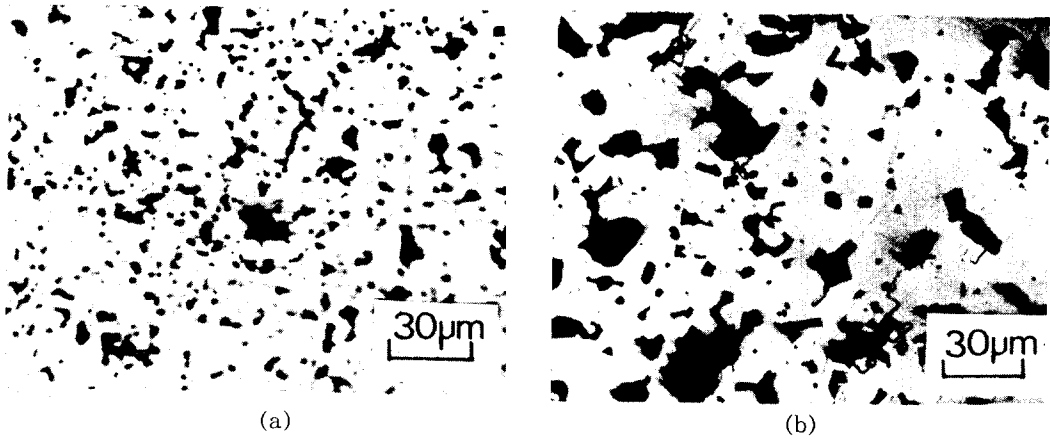


그림 5. 광학 현미경으로 관찰한 분말입도에 따른 미세구조: (a) 400~500mesh(25~37 μ m)
(b) 3~5 μ m

Fig. 5. Microstructure observed by optical microscope (1050 $^{\circ}$ C \times 1hr, 1500kg/cm 2) Various particle size : (a) 400~ 500mesh (25~37 μ m), (b) 3~5 μ m.

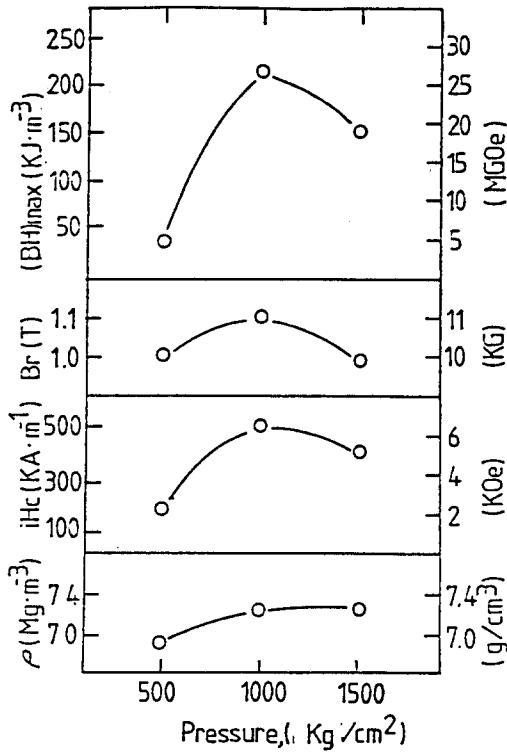


그림 6. 성형압력의 변화에 따른 자기적 특성.

Fig. 6. Magnetic Properties as a function of applied pressure (1050 $^{\circ}$ C+1hr, 3~5 μ m).

을 사용하였고, 1050 $^{\circ}$ C 에서 1시간동안 소결하였다.

그림 6은 각각의 성형압력에 따른 자기적 특성을 나타낸 것으로 밀도는 압력이 증가할수록 증가하였으나 잔류자속밀도와 보자력, 그리고 (BH)_{max} 는 1000kg/cm 2 의 압력을 가했을 때 가장 높게 나타났다.

그림 7은 소결체의 미세조직사진으로 500kg/cm 2 의 압력으로 성형하여 소결한 (a)의 경우 입자간 접촉이 충분히 일어나지 않았고 큰 기공이 보이며, 1000kg/cm 2 의 압력으로 성형한 (b)의 경우 가장 치밀하며 기공의 분포가 균일하다. (c)는 1500kg/cm 2 로 성형한 시편의 표면사진으로 성장한 기공이 소결중에 제거되지 못하고 고립기공으로 남아 있음을 관찰할 수 있다. 이렇게 성장한 고립기공이 많이 남아 있는 이유는 성형시의 높은 압력으로 분말성형체내에 존재하는 기공이 소결중에 빠져나가지 못했기 때문이라 생각된다. 따라서 소결조직이 균질하고 기공분포가 균일할 때 우수한 자기특성이 얻어짐을 알 수 있다.

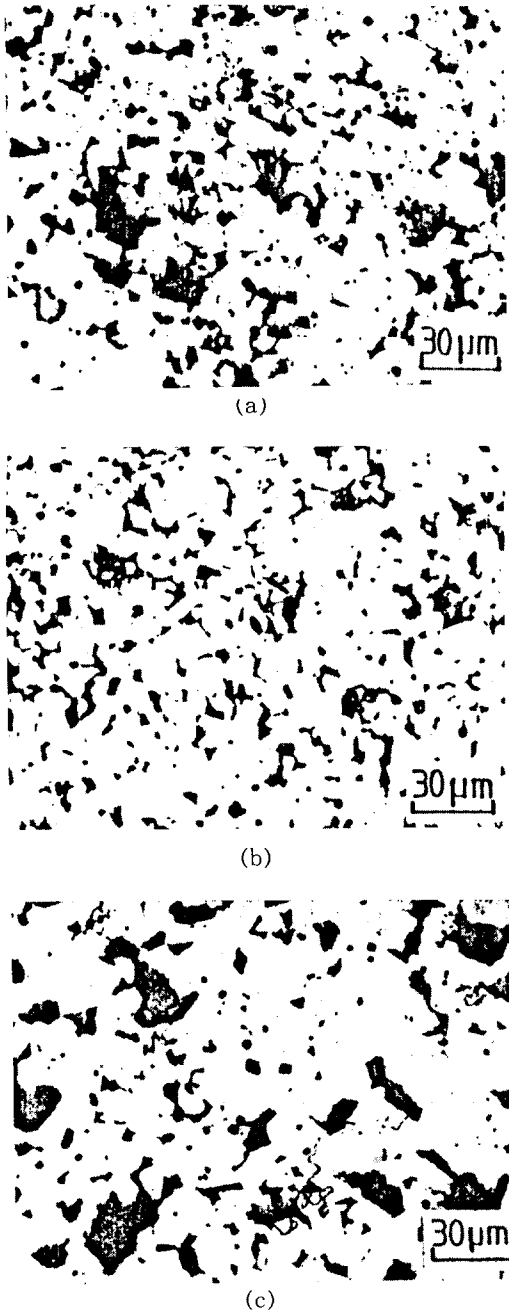


그림 7. 광학현미경으로 관찰한 성형압력의 변화에 따른 미세구조: (a) 500kg/cm², (b) 1000 kg/cm², (c) 1500kg/cm²

Fig. 7. Microstructure observed by optical microscope as a function of applied pressure.

3-5. 소결온도에 따른 자기적 특성

소결온도에 따른 미세조직 변화와 자기특성을 알아보기 위하여 3~5 μ m의 분말을 1500kg/cm²로 가압성형한 시편을 1020 $^{\circ}$ C, 1050 $^{\circ}$ C, 1080 $^{\circ}$ C, 에서 각각 1시간씩 소결하였다.

그림 8은 소결온도에 따른 자기적 특성을 측정된 결과로 소결밀도와 잔류자속밀도, 그리고 (BH)_{max}는 소결온도가 증가함에 따라 증가하였다. 그러나 보자력은 1050 $^{\circ}$ C에서 최대가 되고 1080 $^{\circ}$ C에서 감소하였다. 소결온도에 따라 잔류자속밀도가 증가하는 것은 소결밀도가 증가하기 때문이며, 1080 $^{\circ}$ C에서 보자력이 감

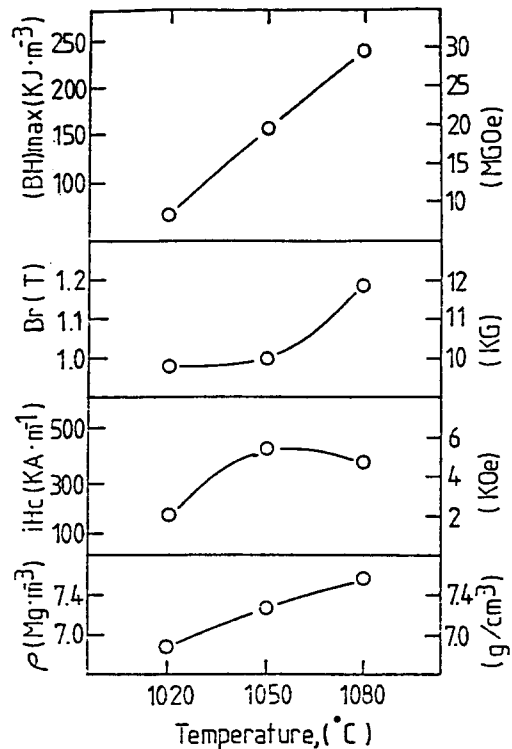


그림 8. 소결온도의 변화에 따른 자기적 특성의 변화

Fig. 8. Magnetic properties as a function of sintering temperature (3~5 μ m powder, 1500kg/cm²).

소하는 이유는 결정립의 조대화 때문이다.⁽⁷⁾

4-6. 열처리에 따른 자기적 특성

(Ce-Didymium)-Fe-B 합금중 Ce-Fe 이원계의 공정온도는 592°C⁽⁸⁾이다. 1차 소결만 끝낸 시편을 Ce-Fe의 공정온도 직하인 590°C에서 열처리함으로써 소결체내의 조직을 더 균질하게 하고, 내부에 존재할 수 있는 잔류응력을 제거할 목적으로 1080°C에서 소결된 시편을 590°C에서 1시간 열처리하였다.

그림 9는 열처리 전과 열처리 후의 감자곡선을 비교 측정한 그림이다. 그림에서 알수 있듯이 잔류자속밀도는 약간 감소하였지만 보자력은 384KA·m⁻¹에서 520KA·m⁻¹으로 크게 증가되었다.

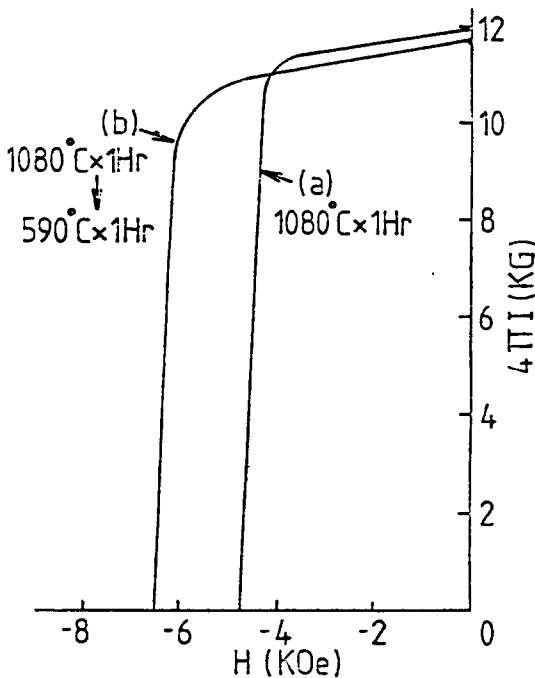


그림 9. 열처리에 따른 보자력의 증가
Fig. 9. Increase the coercivity after heat treatment.

- (a) 1080°C × 1hr
- (b) 1080°C × 1hr → 590°C × 1hr

소결만 했을때의 시편 (a)의 (BH)_{max}는 233kJ·m⁻³였고, 열처리를 행한 (b)는 (BH)_{max}가 242kJ·m⁻³으로 증가되었다. 따라서 열처리를 함에 따라 보자력 및 (BH)_{max}가 증가됨을 알수 있다.

3-7. 인가자장의 방향에 따른 자기적 특성

R₂F₁₄B 합금자석은 c 축으로의 강한 결정자기 이방성을 가지고 있기 때문에 큰 보자력을 갖는다. 이러한 결정자기 이방성을 실험적으로 알아보기 위하여 시편의 c 축에 평행하게 자장을 가하고, 또한 c 축에 수직하게 자장을 가하여 각각의 감자곡선을 측정하였다.

그 결과를 그림 10에 나타냈다. (a) 곡선은 c 축에 평행하게 자장을 가한 곡선이고 (b)는

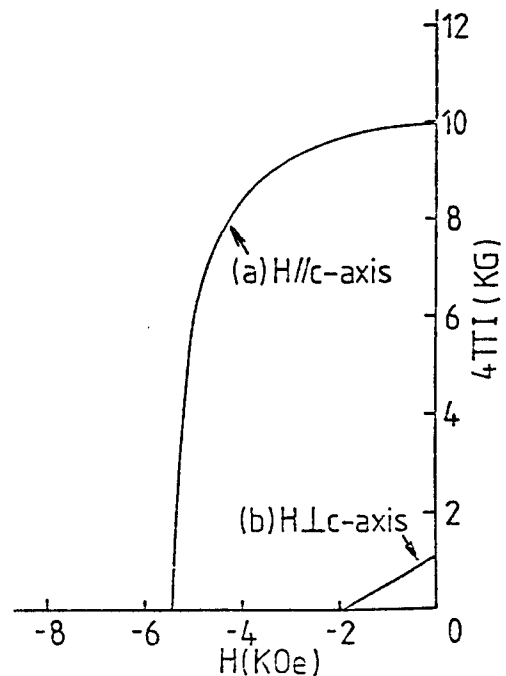


그림 10. 자장의 방향에 따른 감자곡선
Fig. 10. Easy and hard-axis demagnetization curves.

- (a) H//c-axis
- (b) H⊥c-axis

c 축에 수직하게 자장을 가한 감자곡선이다. 그림에서 알수 있듯이 (b) 는 아주 작은 값을 가지며, 따라서 자화하기 어려운 방향 (hard-axis) 임을 알수 있다.

4. 결 론

34wt.% (5Ce-Didymium)-Fe-1wt.%B 합금자석의 분말입도, 성형압력 및 소결온도에 따른 자기적 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 분말입도가 작을수록 경질자기특성이 높았으며 3~5 μm 의 입도를 갖는 소결자석이 가장 우수한 값을 나타냈다.

2) 성형압력은 1000kg/cm² 일때 최대값의 경질자기 특성을 나타냈다.

3) 소결온도가 증가할수록 경질자기 특성이 증가하였으며 1080 $^{\circ}\text{C}$ 에서 최대값을 나타냈으나 보자력은 오히려 감소하였다.

4) 소결밀도가 증가할수록 경질자기 특성은 대체적으로 증가하였으며, 성형압력이 높을수록, 분말입도가 작을수록, 소결온도가 높을수록 밀도는 증가하였다.

5) 소결조직이 균일하고 결정립의 크기가 작으며 기공이 고르게 분포되어 있을때 우수한 경질자기 특성이 얻어졌다.

6) 착자된 시편의 결정립은 대부분 단자구 구조였으며, 열적으로 탈자된 시편의 결정립은

모두 multi-domain 였다. 결정립의 크기가 작을수록 자구구조는 단순했으며 보자력은 증가하였다.

참 고 문 헌

- 1) M. Okada, M. Homma ; *Magnetics*, KL-365, Univ. of Dayton, USA, 45469 (1985)
- 2) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura ; *J. Apply. phys.*, **55**, 2083 (1984)
- 3) J.F. Herbst, J.J. Croat, F.E. Pinkerton and W.B. Yelon ; *Phys. Rev.*, **29**, 4176 (1984)
- 4) M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura and K. Hiraga ; *IEEE Trans. Magn. MAG-20*, 1584 (1984)
- 5) M. Okada, S. Sugimoto, C. Lshizaka, T. Tanaka and M. Homma ; *J. Appl. phys.*, **57**, (1), 4146 (1985)
- 6) M. Sagawa, S. Hiragawa, H. Yamamoto, S. Fujimura and Y. Matsuura ; *JJAP*, **26**.(6), 785.(1987)
- 7) S.C. Yoo and Y.K. Yoon ; *J. Korean inst. of Metals*, **26**.(2), 126 (1988)
- 8) Fhaddeus B. Masslski ; *American Society for Metals*. **1**, 709 (1986)

(1989년 10월 30일 접수)