

최근 $Sm_2Fe_{17}N_x$ 자성재료의 연구동향

기술해설 1

Recent Research Trend of the $Sm_2Fe_{17}N_x$ Magnetic Materials

町田 憲一, 足立 吟也
Machida Kenichi, Atachi Ginya

Key Words(중요용어) : Rare earths(희토류), Magnetic material(자성재료), Curie temperature(쿠리온도), Rare earth compounds(희토류 화합물)

1. 서 론

희토류계 영구자석은 종래의 Ferrite계나 Alnico 계와 비교해서 대단히 강하여, 전기전자부품의 소형화에 크게 기여하고 있다. 최근에는, 전자기산업 이외의 분야에 있어서도 그의 응용이 확대되어 가고 있는 추세로 자성재료의 생산액은 매년 증가하고 있다.

희토류계 영구자석재료의 연구는 1960년대에 시작되어 $SmCo_5^{11}$, Sm_2Co_{17} 화합물의 등장²⁾을 거쳐서 현재는 1982년에 Sagawa³⁾ 및 Croat⁴⁾ 가 독자적으로 발견한 $Nd_2Fe_{14}B$ 자석이 주류로 되고 있다. 그렇지만 이 화합물에는 다른 영구자석에 비하여 큐리온도가 낮은 결점이 있어서, 아직도 새로운 화합물의 탐색이 계속되고 있다.

그 중에서도, 1990년에 Coey⁵⁾에 의해서 최초로 학회지에 보고되어진 $Sm_2Fe_{17}N_x$ 는, $Nd_2Fe_{14}B$ 와 같은 정도의 이론 최대에너지밀도, $SmCo_5$ 에 대등한 거대한 이방성자장, 750K에 달하는 큐리온도등의 우수한 성질을 갖고 있어 $Nd_2Fe_{14}B$ 를 극복하는 자성재료로서 큰 기대가 되어진다.

2. 결정구조와 자성특성

일련의 R_2Fe_{17} 화합물(R=rare earths)은 R의 종류에 따라서 능면체정(Th_2Zn_{17}) 혹은 육방정(Th_2Ni_{17} 형)의 구조를 갖는다. 그의 구조와 격자정수를 그림 1 및 표 1에 나타냈다.⁶⁾ 전자의 구조는 R이 Ce로 부터 Tb까지의 경우에 나타나고, 그의 단위격자중에는 R_2Fe_{17} 이 3개 들어간다. 희토류원자는 6c 위치를 점유하고, 그 주변에 공간의 9e 위치가 평면 3배위상으로 분포한다. 또 후자의 구조는 R이 Y와 Dy로 부터 Lu까지의 경우에 나타나고, 그의 단위격자는 2개의 R_2Fe_{17} 에 의해서 구성 되어진다. 이 때의 R이 점유하는 위치에는 2종류의

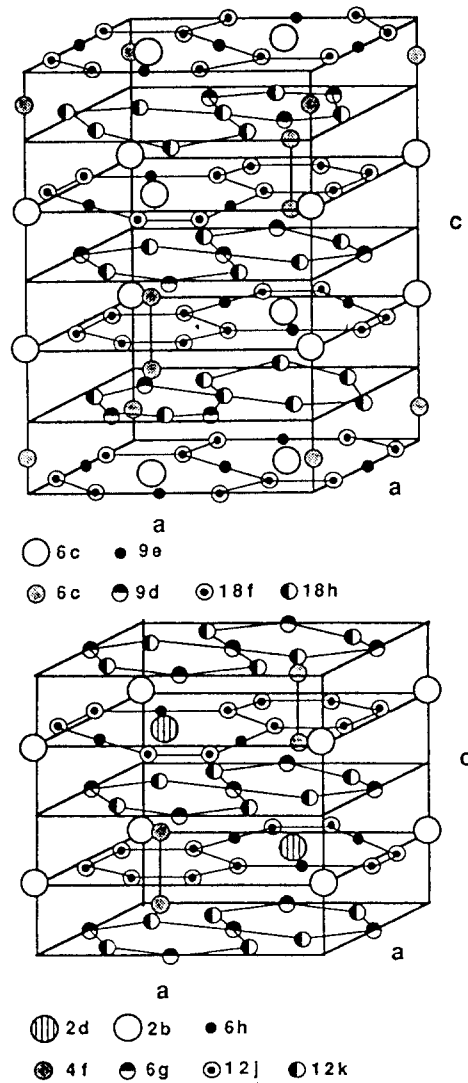


그림 1. Th_2Zn_{17} 왼쪽과 Th_2Ni_{17} (오른쪽)의 구조
Fig. 1. Th_2Zn_{17} (upper) and Th_2Ni_{17} (lower) structures

표 1. R₂Fe₁₇과 R₂Fe₁₇N_x의 결정격자정수
Table 1. Structural properties of R₂Fe₁₇N_x⁶⁾.

	Structure type	a / nm	c / nm
Ce ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Zn ₁₇	0.847	1.232
Ce ₂ Fe ₁₇ N _{2.8}	Th ₂ Zn ₁₇	0.873	1.265
Pr ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Zn ₁₇	0.857	1.242
Pr ₂ Fe ₁₇ N _{2.5}	Th ₂ Zn ₁₇	0.877	1.264
Nd ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Zn ₁₇	0.856	1.244
Nd ₂ Fe ₁₇ N _{2.3}	Th ₂ Zn ₁₇	0.876	1.263
Sm ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Zn ₁₇	0.854	1.243
Sm ₂ Fe ₁₇ N _{2.3}	Th ₂ Zn ₁₇	0.873	1.264
Gd ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Zn ₁₇	0.851	1.243
Gd ₂ Fe ₁₇ N _{2.4}	Th ₂ Zn ₁₇	0.869	1.266
Tb ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Zn ₁₇	0.845	1.241
Tb ₂ Fe ₁₇ N _{2.3}	Th ₂ Zn ₁₇	0.866	1.266
Dy ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇	0.845	0.830
Dy ₂ Fe ₁₇ N _{2.8}	Th ₂ Ni ₁₇	0.864	0.845
Ho ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇	0.844	0.828
Ho ₂ Fe ₁₇ N _{3.0}	Th ₂ Ni ₁₇	0.862	0.845
Er ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇	0.842	0.827
Er ₂ Fe ₁₇ N _{2.7}	Th ₂ Ni ₁₇	0.861	0.846
Tm ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇	0.840	0.828
Tm ₂ Fe ₁₇ N _{2.7}	Th ₂ Ni ₁₇	0.858	0.847
Lu ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇	0.839	0.826
Lu ₂ Fe ₁₇ N _{2.7}	Th ₂ Ni ₁₇	0.857	0.848
Y ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇	0.848	0.826
Y ₂ Fe ₁₇ N _{2.6}	Th ₂ Ni ₁₇	0.865	0.844

위치 2b 및 2d가 있다. 어느쪽의 구조의 화합물도 N₂중 혹은 NH₃ 중에서의 가열에 의한 질화처리에 따라서 용이하며 결정격자내에 질소를 집어 넣어서, 이것과 함께 격자가 팽창하고 큐리온도 T_c가 상승한다. 여기에서 주목되어지는 점은 질화후의 각 화합물의 T_c의 값이 희토류 R의 종류 혹은 결정구조에 관계없이, 거의 변하지 않는다(그림 2).⁷⁾

이것은 R₂F₁₇N_x 화합물내의 자기적 상호작용이 주로 철 원자간의 상호작용에 의해 지배되어지고 있는것을 나타내고 있다.

여기에서 이 철원자간의 자기적 상호작용은 강한 부의 거리 의존성을 나타내는 것으로, 질소의 도입에 의해 결정격자가 팽창하면 철원자간의 거리가 늘어나 T_c가 상승하는 것으로 생각되어진다.

永田와 藤井⁸⁾은 질화에 의한 T_c의 상승분 ΔT_c

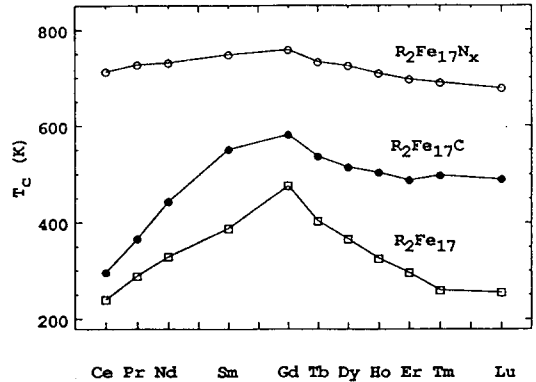


그림 2. R₂Fe₁₇, R₂Fe₁₇C와 R₂Fe₁₇N_x계에 있어서 희토류 첨가에 따른 큐리온도 특성

Fig. 2. Variation of Curie temperature with rare earth partner for R₂Fe₁₇C and R₂Fe₁₇N_x series.

와 각 결정축의 신율 Δa/a, Δc/c 및 체적팽창율 Δv/v와의 관계를 정리하여, 각각의 증가율의 사이에 밀접한 관계가 존재하는 것을 밝히고 있다.

그러면 도입되어진 질소원자는 결정격자내의 어떠한 위치에 존재하고 있는가. Buschow⁹⁾ 및 Jaswel¹⁰⁾은 중성자선 회절등의 결과로 부터 질소 원자는 희토류원자의 주변의 9e 및 6h 위치를 점유하고 있다고 보고하고 있다. 그렇지만 질화에 NH₃-H₂를 이용한 경우에는 질소량이 x=6 까지 달하는 것으로¹¹⁾, 이 경우는 이들이외 위치외에도 점유하고있는 것으로 생각되어진다.

한편, 영구자석에 있어서 중요한 보자력을 갖게 하는 자기 이방성에 대해서는 R원자의 주변의 배위자의 배치가 중요하게 되며, 그 때문에 각 화합물의 취하는 구조에 따라서 상호 현저한 차이가 나타난다. 즉, Th₂Zn₁₇형 구조의 6c 위치와 Th₂Ni₁₇형 구조의 2b 위치를 점유하는 R원자는 C축 방향의 가장 근접한 원자간 거리가 C면내의 것과 비교해서 작으므로 이들의 R원자는 C축 따라 자기 이방성을 나타내게 한다. 그러나 Th₂Ni₁₇형 구조에서는 R원자의 점유하는 위치로서 2b와 다른 2d가 있기 때문에 자화가 용이한 다른 방향을 갖는 2가지의 R원자가 존재하는 것으로 된다.

결과로서, Th₂Zn₁₇형 구조를 갖는 Sm₂Fe₁₇N_x에 있어서 가장 강한 일축자기 이방성이 나타난다.

3. 응용

3.1. Bond 자석

앞에서 기술한 바와같이 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 는 약 900K 이상에서 SmN와 Fe로 분해하므로 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}$ 계 영구자석과 같은 소결자석의 제조는 곤란하며, 현재 저용점금속이나 유기고분자로서 Binder에 의해서 형성되어진 Bond자석으로서 응용이 주로 고려되고 있다.

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 의 보자력을 갖게하는 기구는 New creation형¹²⁾이라 불리워지는 것으로 큰 보자력을 얻기 위해서는 입자를 단순하게 자석입자로 하고 입자표면에 결합이나 불순물이라는 New creation point를 만들지 않는것이 중요하다. 이것에 대하여 Binder에 Zn금속을 이용하면 보자력이 원료분말보다도 크다는 것이 보고되고 있다.¹³⁾

여기에서의 Zn은 단순하게 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 입자를 결합시킨것이 아니고 입자표면에 생성된 Fe의 반응에 의해 비자성의 Fe_3Zn_7 상등을 통하여 자기특성을 향상시키는 것이 검토되어 지고 있다. 그러나 이들 Zn의 효과를 발휘하기 위해서는 원료에 대하여 20wt% 정도의 Zn을 첨가할 필요하나 자화가 대폭적을 저하하는 결점이 있다.(그림 3)

한편 예폭시 bond 자석으로서의 최대 에너지곱이 약 130kJm^{-3} 의 것이 얻어진다.¹⁴⁾ Bond자석은 자성에 관계없는 binder 자석으로서의 고성능의 bond자석을 얻기 위하여서는 고성능의 원료분말을 이용할 필요가 있다. Tajima¹⁵⁾ 및 Machida¹⁶⁾는 핵산을 이용한 습식 불침분쇄에 계면활성제를 첨가하므로 300kJm^{-3} 이상의 원료분말을 얻는데 성공하였다. 이것은 계면활성제를 첨가하면 단시간에 효율 좋게 분쇄되기 때문에 원활한 표면의 분말이 되기 때문으로 생각된다. 가까운 장래, 이들의 원료분말을 이용함으로써 고성능 bond자석이 나타날 것으로 보인다.

3.2. 소결자석

소결자석은 bond자석과는 달리 자성특성을 저하시키는 binder를 필요로 하지 않기 때문에 binder의 회석에 의한 자화의 값의 저하의 염려가 없으며 원료분말의 성능을 완전하게 끌어낼 수 있다.

한편 고압하에서의 소결반응은 입자간의 밀착성이 향상되기 때문에 효율적으로 진행되어 서운하, 소결이 어려운 시료의 소결에 적당하다고 생각된다.

그림 4는 3Gpa, 573-1073K의 저건하에서 30분간 가압처리한 시료의 X선회절 패턴을 나타낸 것이다. 그림에서 573 및 823K에서 처리하여 시료의 회절패턴은 원료분말의 것과 동일하며 분해반응은 진행하고 있지 않다는 것을 알 수 있다.¹⁷⁾

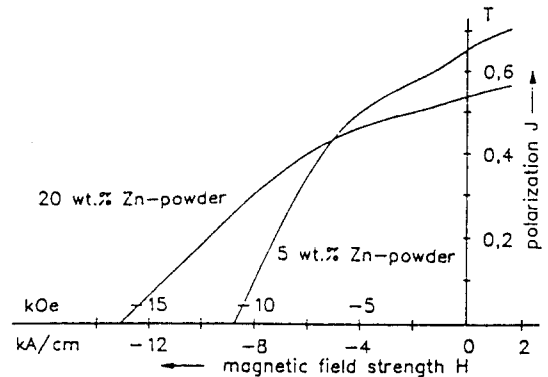


그림 3. Zn 첨가 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 자성의 자화특성
Fig. 3. Demagnetization curves of Zn-bonded $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ magnets.

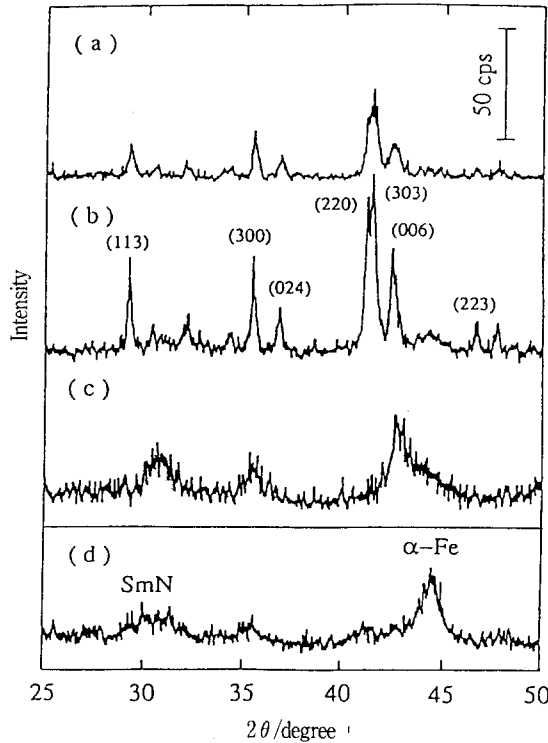


그림 4. 고압력시료(3 GPa, 30min)의 X선 회절
Fig. 4. X-ray diffraction patterns of high-pressure samples. (3 Gpa, 30min.)
(a) 573K, (b) 823K, (c) 1073K
(d) heated (c) in Ar(1 atm) at 573K for 30min.

따라서 1073K의 조건에서 얻어지는 시료에서는 원료분말, 더욱 분해 생성물인 SmH 혹은 Fe의 어느쪽과도 다른 회절 패턴이 얻어진다. 또 시료단면의 양상을 SEM으로 관찰하여 보면 공공은 거의 보이지 않고 소결은 효율 좋게 진행하고 있다는 것을 알 수 있다.

더욱이 823K에서 처리한 시료는 자석 성형체로서의 사용은 지장이 없는 기계적 강도를 가지고 있다.

또 자화-온도특성(그림 5)에서 823K에서 처리한 시료의 Tc는 약 740K이고 문헌값과 거의 일치하고 있으므로 Sm₂Fe₁₇N_x원료분말의 자기특성을 잃지 않고 소결되어지는 것을 나타내고 있다.

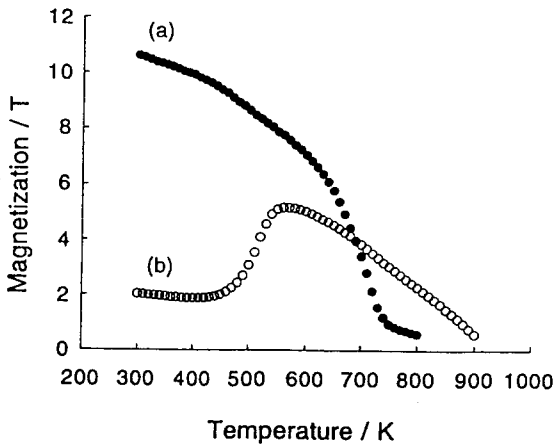


그림 5. 자화특성의 온도 의존성

Fig. 5. Temperature dependence of magnetizations.

Prepared conditions :

(a)3GPa, 823K, 30min.

(b)3GPa, 1073K, 30min.

이것에 대하여 1073K에서 처리한 시료에서는 원료분말에 비해서 자화의 값이 대폭으로 저하한다.

더욱이 자화의 값은 온도와 함께 증가하고 약 550K에서 최대로 된다. 이것은 온도 상승과 함께 분해 반응이 진행되고 생성된 Fe 때문에 자화의 값이 증대된다고 결론진다.

한편 Hu¹⁸⁾ 및 Mashimo¹⁹⁾는 충격소결에 의한 소결자석의 제작을 시도하였다. 충격소결은 화학의 연소가스에 의해서 가속되어진 입자에 의해서 생기는 충격파를 이용한 분체를 압축, 고화시키는 방법이다. Hu는 보자력이 0.45MAm⁻¹, 최대에너지밀도가 88kJm⁻³의 소결체를 얻어지나 원료분말에 비

교하면 보자력의 저하가 두터진다.

부과형 전자현미경(TEM)에 의한 관찰에서 소결체에는 Sm₂Fe₁₇N_x상의 다른곳에 Fe의 미소한 결정을 포함하는 상이 확인되어지고 있으므로 이것이 보자력 저하의 요인의 하나로 생각된다.

4. 결 론

지금까지 새로운 희토류 자석재료인 Sm₂Fe₁₇N_x에 대하여 설명하였다. 과학기술의 진보는 재료의 개발에 힘입는 경우가 크고 따라서 Sm₂Fe₁₇N_x에 관한 급후의 연구의 진전에는 큰 기대가 되어지고 있다.

특히 이 재료는 결정격자내에 질소를 빼낸다는 점에서 새롭게 학술연구의 분야에 있어서도 흥미 있는 연구대상의 하나이다.

참 고 문 헌

1. K. J. Strnat, Cobalt, 36, 133(1967).
2. Y. Tawara, H. Sennno, Jpn. J. Appl. Phys., 12, 761(1973).
3. M. Sagawa, S. Fujimura, N. Tagawa, H. Yamamoto, Y. Matsuura, J. Appl. Phys., 55, 2083(1984).
4. J. J. Croat, J. Appl. Phys., 53, 3161(1982).
5. J. M. D. Coey, H. Sun, J. Magn. Magn. Mater., 87, L251(1990).
6. H. Sun, J. M. D. Coey, Y. Otani, D. P. F. Hurl, J. Phys. : Condens. Matter, 2, 6465 (1990)
7. K. H. J. Buschow "Handbook of Magnetic Materials", 6 (1992, NORYJ-HOLLAND, Tokyo).
8. H. Nagata, H. Fujii, Jpn. J. Appl. Phys., 30, L367(1992).
9. R. M. Ibberson, O. Moze, T. H. Jacobs, K. H. J. Buschow, J. Phys. : Condens. Matter, 3, 1219(1991).
10. S. S. Jaswel, W. B. Yelon, G. C. Hadjipanyis, Y. Z. Wang, D. Selmyer, Phys. Rev. Lett, 67, 644(1991).
11. T. Iriyama, K. Kobayashi, N. Imaoka, T. Futuda, H. Kato, Y. Nakagawa, IEEE Trans. Magn., 28, 2326(1992).
12. X. C. Kou, W. J. Qiang, H. Kronkuller, L. Schultz, J. Appl. Phys., 74, 6791(1991).

13. Y. Otani, A. Moukaika, H. Sun, J. M. D. Coey, E. Delvin, L. R. Harris, J. Appl. Phys., 69, 6735(1991).
14. S. Suzuki, T. Miura, IEEE Trans. Magn., 23, (1995).
15. S. Tajima, T. Httori, Y. Kato, J. Magn. Soc. Jpn., 19, 221(1995).
16. K. Machida, A. Shiomi, H. Izumi, G. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys., in press(1995).
17. K. Machida, Y. Nakatani, G. Adachi, A. Onodera, Appl. Phys. Lett., 62, 2871(1993).
18. B. Hu, X. Rao, J. Xu, G. Liu, Y. Wang, D. Zheng, M. Cai, J. Appl. Phys. 74, 189(1993).
19. T. Mashemo, S. Tashiro, S. Hirose, T. Ikegami, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn, 14B, 1079(1994).



町田 憲
 1954년 5월 3일생. 1982년 大阪大學 공학연구과 응용화학전공(공학박사). 1982년- 北海道大學 촉매연구소 조수. 1988년 北海道大學 공학부 조교수. 1990년- 현재 大阪大學 工学部 조교수, 일본 회토류학회 이사.



足立 吟也
 1938년 1월 26일생. 1967년 大阪大學 공학연구부 응용화학전공(공학박사). 1967년 大阪大學 工学部 助手. 1974년 大阪大學 공학부 조교수. 1987년- 현재 大阪大學 工学部 교수, 일본 회토류학회 회장.

▣ 1996년도 1월호의 기술해설 제목과 저자는 다음과 같으니 많은 참조 바랍니다.

題	目	著 者 및 所 屬
연자성	재료의 개발현황과 연구동향	양계준(충북산업대학교) · 박용관(성균관대학교)
경자성	재료의 개발현황과 연구동향	신용덕(원광대학교) · 송준태(성균관대학교)