



공 학 박 사 학 위 논 문

Nd-Fe-B계 및 Fe-Co계 영구자석용 재료의 보자력 향상 연구

Study on coercivity enhancement in Nd-Fe-B-type and Fe-Co-type permanent magnetic materials

부경대학교대학원

재료공학과

김 경 민

공 학 박 사 학 위 논 문

Nd-Fe-B계 및 Fe-Co계 영구자석용 재료의 보자력 향상 연구



재료공학과

김 경 민

김경민의 공학박사 학위논문을 인준함



Abstract

제	1	장	연구	배경	및	목적	 1
''	-	0		10	~	, ,	-

제 3 장 중희토류염(DyF ₃)	결정립계	확산처리에	의한	Nd-Fe-B계
분말의 보자력 향상				······ 27
3.1 실험방법				······ 27
3.1.1 중희토류염(DyF ₃)의	코팅			······ 27
3.1.2 재료의 특성측정 및	분석		,	•••••• 31
Š	3 CH	21		

3.2 실험결과	및 고찰		••••••		
3.2.1 중희토	류염(DyF ₃)의	의 코팅 특	성		
3.2.2 중희토	류염(DyF ₃)	결정립계	확산처리한	Nd-Fe-B계	분말의
자기적 특성					

3.3	요약		47	7
-----	----	--	----	---

제	4	장	단일	2]	중희	토류	염(I	DyF ₃)	및	공장	뉭형	혼	합염	(DyF	` 3 +	- LiF	7)	첨
가	에	의	한 1	Nd-	-Fe-	-B계	고	온변형	형(di	e-up	set)	자식	리의	전기] ŀ	비저형	랑	및
보	자리	석 건	향상		•••••		•••••	•••••	•••••			•••••			•••••		••••	48
4	.1	실혇] 방 벽	님	•••••		•••••	•••••				••••			•••••		••••	48
	4.1.	13	고온!	변형	황자·	석의	제조	<u> </u>				•••••			•••••		••••	48
	4.1.	27	새료의	의	특성	측정	및	분석				•••••			•••••		••••	52

4.2 실험결과 및 고찰	55
4.2.1 단일 중희토류염(DyF ₃) 및 공정형 혼합염(DyF ₃ + LiF)을	첨
가한 Nd-Fe-B계 고온변형자석의 전기 비저항	55
4.2.2 단일 중희토류염(DyF ₃) 및 공정형 혼합염(DyF ₃ + LiF)을	첨
가한 Nd-Fe-B계 고온변형자석의 자기적 특성	62

	3		
4.3 요약 ·			
	4	L.	

제 5 장 Fe-Co계 영구자석용 재료의	시 보자력
5.1 실험방법	
5.1.1 시료제조	
5.1.4 재료의 특성측정 및 분석 …	

5.2 실험	결과	및 고	1찰		 3
5.2.1 F	Pe-Co-	C계	합금의	보자력	 3
5.2.2 F	Fe-Co-	B계	합금의	보자력	 2

5.3	요약1	107

[참고문헌]



Study on Coercivity Enhancement in Nd-Fe-B-type and Fe-Co-type Permanent Magnetic Materials

Kyung Min Kim

Department of Materials Science and Engineering, The Graduate School, Pukyong National University

Abstract

Permanent magnet is an essential material in the area of energy saving and clean environment technology. Especially, Nd-Fe-B-type magnet is used in the traction motor of HEV (Hybrid Electric Vehicles), EV (Electric Vehicles) and wind turbine generator. The Nd-Fe-B-type magnet for traction motor applications definitely needs to have high room temperature coercivity. Because of the problem of the rare-earth element price and supply, it is also important that finding new 3d-transition metal compound alloy with high MCA and Ms.

In this study, feasibility of the electrophoresis deposition (EPD) technique for homogeneous and adhesive deposition of DyF_3 particles on the Nd-Fe-B-type particles was studied, and coercivity enhancement in the diffusion-treated Nd-Fe-B-type particles deposited with DyF_3 by EPD was investigated. EPD led to more homogeneous coating of DyF_3 particles on the surface of Nd-Fe-B-type particle with respect to conventional dip-coating. Coercivity enhancement by diffusion of DyF_3 coated by EPD was more profound with respect to dip-coating.

Secondly, an attempt was made to enhance electrical resistivity and to improve performance of the Nd-Fe-B-type die-upset magnet by doping with eutectic DyF_3 -LiF salt mixture. The enhancement of electrical resistivity was

achieved in the magnet doped with eutectic (DyF_3-LiF) salt mixture with respect to the magnet doped with single DyF_3 salt, and this enhancement was attributed to the homogeneous and continuous coverage of the interface between flakes by the low melting point dielectric salt mixture. Coercivity was enhanced by the doping of eutectic (DyF_3-LiF) salt mixture or DyF_3 , and this was attributed largely to the enhancement of anisotropy field of $(Nd,Dy)_2Fe_{14}B$ -type grains in the Dy-diffused shell on the flake surface.

Finally, (1) bulk-type body-centered-tetragonal Fe-Co alloy was synthesised by utilising a conventional alloy preparation technologies, such as melting, solidification, and homogenising treatments, and its magnetic properties were investigated. In the $(Fe_{100}-Co_x)_1-C_y$ alloy, the composition range, from which single phase body-centered-tetragonal alloy (martensite phase) was obtained, was severely limited: Co content x = 2.5, and C content y = 0.062. Tetragonality (c/a) synthesised body-centered-tetragonal of the $(Fe_{97.5}Co_{2.5})_{0.938}C_{0.062}$ alloy was 1.05. (2) Realization of the coercivity in the Re-substituted (FeCo)₂B-type compound alloy prepared mainly by mechanical milling was investigated. Phase evolution in the (FeCo)₂B-type alloy during mechanical milling and annealing was also investigated. Single phase Re-substituted (FeCo)₂B-type material was prepared from stoichiometric (Fe_{0.675}Co_{0.3}Re_{0.025})₂B by the combination of suction casting and mechanical milling. Heavily milled and fully annealed stoichiometric (Fe_{0.675}Co_{0.3}Re_{0.025})₂B and boron-excess alloys had similar coercivity of around 1.0 kOe.

제 1 장 연구 배경 및 목적

Nd-Fe-B계 영구자석은 친환경자동차, 신재생에너지 및 각종 산업 분야 중심으로 사용이 확대되고 있으며, 그 사용량은 매년 급격히 증가하고 있다[1-3]. 특히, HEV(Hybrid Electric Vehicle) 및 EV(Electric Vehicle)의 구동모터에 사용된다. 산업에서는 Nd-Fe-B 계 영구자석의 높은 잔류자속밀도와 보자력을 필요로 하고 있으며, 영구자석용 재료 관련 연구개발은 기존 영구자석용 재료의 고성능화 및 고성능 영구자석용 신물질 개발로 진행되고 있다. Nd-Fe-B계 영 구자석은 정방정계(tetragonal system) Nd₂Fe₁₄B 금속간화합물을 기 초로 하고 있으며, 상온에서 포화자화 (M_s = 16 kG), 결정자기이방 성 자장 (H_A = 67 kOe), 최대 자기에너지적 ((BH)_{max} = 64 MGOe) 이 우수한 것으로 보고되어지고 있다[4,5]. 그러나 Nd-Fe-B계 영구 자석은 낮은 큐리온도 (T_c = 315 ℃)를 갖기 때문에, HEV나 EV의 구동모터 영구자석의 작동온도인 200 ℃ 부근에서 자기적 특성은 현 저히 낮아진다. 이를 해결하기 위해서 HEV나 EV의 구동모터에 적 용 가능한 Nd-Fe-B계 영구자석은 상온에서 높은 보자력 및 높은 작동 온도가 요구되어진다. Nd-Fe-B계 영구자석의 보자력을 향상시 키기 위하여 일반적으로 입계확산공정(Grian Boundary Diffusion Process, GBDP)을 사용한다[6-10]. 입계확산공정은 중희토류 원소 (Dy, Tb)의 확산에 의해 Nd₂Fe₁₄B 결정립 표면의 일부 Nd 원자를 중희토류 원자로 치환하여 결정립 표면의 결정자기이방성을 향상시 켜 보자력의 향상을 초래한다[11,12]. 또한, HEV나 EV의 구동모터에

- 1 -

적용시키기 위한 Nd-Fe-B계 영구자석은 높은 작동 온도를 필요로 한다. 그 이유는 와전류(eddy current) 때문에 생성되는 열 때문이다 [13-16]. 이 와전류는 모터내부의 아마추어(armature)에서 생성되는 교차 슬롯(slot)자장에 의해 발생된다. 그러나 와전류는 재료의 전기 비저항에 반비례하기 때문에 자석의 전기비저항을 향상시키면 와전 류에 의해 발생되는 열은 억제될 수 있다. 따라서, Nd-Fe-B계 영구 자석의 보자력 및 전기비저항의 향상은 HEV나 EV의 구동모터에 적용하기 위한 중요한 연구일 것으로 예상된다.

앞으로 높은 자기이방성 및 높은 포화자화를 갖는 고성능 영구자석 용 신물질개발을 위한 연구는 계속될 것으로 예상되어진다. Nd-Fe-B계 자석의 경우 보자력을 극대화 시키는 공정 뿐만 아니라 제조함에 있어서도 희토류 원소가 사용이 되며, 이러한 중희토류 원 소의 생산은 일부 지역에 국한되어 있어 불안정한 수급 및 가격의 우려가 예상된다. 반면에, 3d-천이금속계 영구자석용 재료는 희토류 원소를 포함하지 않고 원료가 풍부하고 수급이 용이한 천이금속을 주원료로 하는 재료이며 큐리온도 또한 Nd-Fe-B계 자석에 비하여 상당히 높기 때문에, 차세대 희토류를 사용하지 않는 영구자석 재료 로서 주목받을 것으로 예상된다. 제일원리 계산에 의하면, 천이금속 합금인 Fe-Co 합금은 특정한 조건하에서 대단히 큰 결정자기이방성 (magnetocrystalline anisotropy(MCA))에너지를 가질 수 있는 것으 로 보고되고 있다[17-32]. 이 재료를 덩치형태의 재료 혹은 분말 형 태의 재료로 합성하여 실질적인 영구자석용 재료로 구현하면 상업적 으로 큰 의미를 가질 것으로 예상된다.

- 2 -

본 연구에서는 고성능 자석을 제조하기 위한 분말에 관한 기초연구 로서 Nd-Fe-B계 분말의 보자력 향상을 조사하였으며, 또한 벌크형 태의 고성능 고온변형자석의 보자력 향상을 위한 연구를 수행하였 다. 또한, 희토류를 사용하지 않고 자원이 풍부한 3d-천이금속을 이 용하여 영구자석용 재료의 보자력을 조사하였다. 초기 자성분말의 보자력을 극대화 시키기 위하여 전기영동코팅법(Electrophoresis Deposition : EPD)을 이용하였다. 또한, 벌크 형태의 고성능 영구자 석을 제조하기 위해 기존의 소결자석과 비교하여 공정 후에도 미세 한 결정립을 유지하고 이방화가 가능한 고온변형(die-upset)공정을 채택하였다. 본 연구는 차세대 영구자석의 고보자력을 실현하기 위 해 다음과 같이 진행되었다. (1) Nd-Fe-B계 자성 분말의 보자력을 향상시키기 위해 전기영동코팅법(EPD)을 이용하여 분말표면에 중희 토류염(DvF3)을 코팅한 후 확산 처리 하였다. 전기영동코팅(EPD)은 일반적으로 사용하는 코팅방법인 딥-코팅(dip-coating)보다 더 균일 하게 코팅이 가능하기 때문에 Nd-Fe-B계 자석 분말 표면에 코팅되 는 양을 정밀하게 조절가능하며 코팅되는 동안 낭비되는 중희토류염 (DvF3)을 최소화 할 수 있는 장점이 있다. 이와같은 장점을 기초로 중희토류염의 결정립계 확산처리를 통하여 Nd-Fe-B계 자성분말의 보자력을 향상시켰다. (2) Nd-Fe-B계 고온변형(die-upset)자석의 보 자력을 향상시키기 위하여 중희토류염(DvF3) 및 공정형 혼합염 (DyF₃ + LiF)을 Nd-Fe-B계 플레이크(flake)와 혼합한 원료를 사용 하여 고온변형자석을 제조하였다. 중희토류염 및 공정형 혼합염을 Nd-Fe-B계 플레이크(flake)계면에 확산 시켜 재료의 보자력 및 전 기비저항의 향상을 도모하였다. (3) 희토류를 포함하지 않고 자원이 풍부한 3d-천이금속계 영구자석 재료를 개발하기 위하여 Fe-Co 합 금에 C 및 B을 첨가하여 고에너지 볼밀링법으로 영구자석용 분말을 제조하였으며, 또한 보자력 향상을 도모하였다.



제 2 장 영구자석의 기초 이론

2.1 결정자기이방성

최근 산업에서는 Nd-Fe-B계 영구자석의 높은 잔류자속밀도와 보 자력을 필요로 하고 있으며, 특히 HEV나 EV의 구동모터에 적용시 키기 위해 상온에서 높은 보자력을 갖는 영구자석의 연구개발이 활 발히 진행되고 있다. 이와 같이, 기존 영구자석용 재료의 고성능화 및 고성능 영구자석용 신물질 개발을 진행하기 위해서 자석의 기초 이론을 정확히 이해하는 것은 매우 중요하다. 특히, 영구자석의 기초 이론 중 보자력과 밀접하게 관련된 결정자기이방성 (magnetocrystalline anisotropy(MCA))을 이해하는 것이 매우 중요 하다.

결정자기이방성은 영구자석의 결정구조에 따라 자화의 방향이 어느 특정한 방향으로 배향하려고 하는 성질이다. 이와 같이, 자화의 방향 이 쉽게 향하려고 하는 방향을 자화 용이 방향(Easy Magnetisation Direction, EMD) 이라 하며, 그 반대의 경우를 자화 곤란 방향(Hard Magnetisation Direction, HMD) 이라 한다. 즉, 자화 용이 방향으로 자화되었을 때, 자화 곤란방향으로 회전 시키기 위해서는 큰 힘을 가해야 자화의 방향은 회전 된다.

결정자기이방성은 스핀-궤도 결합에 의하여 주로 발생하며, 자화용 이방향으로부터 회전시키는데 필요한 이 에너지를 결정자기이방성 에너지(*E_a*)라 부른다. 이 결정자기이방성 에너지는 실제로 스핀-궤도

- 5 -

결합을 극복하는데 필요한 에너지와 같으며, 결정의 구조에 따라 실 험식이 사용된다. Nd₂Fe₁₄B과 같은 정방정계 결정구조에서 사용되는 결정자기이방성 에너지 근사식은

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta \tag{1}$$

로 나타낼 수 있다. 이 식에서 θ는 자화 용이 방향에서 벗어난 각도 이며, K₁은 결정자기이방성 상수이다. 식 (1) 에서 K₁ > 0 면 자화 용이 방향은 c 축이 되며, K₁ < 0 면 자화 용이 방향은 c 축에 수직 인 평면이 된다.

결정자기이방성상수(K₁)는 HEV 및 EV의 구동모터에 적용하기 적 절한 영구자석 후보군을 정할 수 있는 중요한 파라미터 이며, $M_s - K_1$ 그래프에 영구자석 후보군으로 가능성이 있는 범위를 그림 1에 나타내었다. 그림 1에서 음영이 없는 영역에 화합물이 존재한다 면 그 화합물은 적절한 영구자석 후보군이 될 수 있음을 의미한다. 최소한의 조건인 음영이 없는 영역은 포화자화(Ms) 값이 $M_s \ge 1.4T, \kappa \ge 1$ 의 영역이며, κ(magnetic hardness factor)[34]는 다음 식 (2)와 같이 나타낸다.

$$\kappa = \sqrt{\frac{\mu_o K_1}{M_s^2}} \tag{2}$$

따라서, 자동차 구동모터에 응용하기 위한 기존의 Nd₂Fe₁₄B 화합물 의 영구자석보다 더 향상된 성능의 영구자석 재료를 개발하기 위해 서는 *M_s* ≥ 1.4*T*, *κ* ≥ 1.4 를 기준으로 할 필요성이 있다.

영구자석의 보자력을 결정하는 중요한 또다른 요소는 자석재료의 이론적 최대보자력 값인 이방성자장(*H_A*) 이다. 결정자기이방성상수 는 이방성자장과도 관련된 식 (3)으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

NATI

$$H_A = \frac{2K_1}{\mu_o M_s}$$

(3)

또한, 이방성자장은 열탈자 상태의 자성재료를 자화 용이 방향과 자화 곤란 방향으로 자장을 가하여 측정한 자기이력곡선에서 실험적 으로 구할수 있다. 그림 2는 경자성재료의 자화 용이 및 자화 곤란 방향으로 측정한 자화 곡선이다. 그림 2에서 보는바와 같이, 자화 용 이 및 자화 곤란 방향으로 측정할 때 이 두 자화곡선의 교점에서부 터 자장이 0 일 때 까지 둘러싸인 곡선의 면적을 결정자기이방성 에 너지라 부른다.

결정자기이방성은 보자력과 밀접한 관련이 있는 성질임과 동시에 차세대 영구자석재료를 연구개발하기 위한 중요한 요소이다.



Fig. 1. Map of M_s and K_1 of various hard magnetic compounds and desirable range (unshaded area) of parameters at (a) room temperature and ate (b) 573 K[33].



Fig. 2. Magnetisation curves of hard magnetic material for easy magnetisation and hard magnetisation direction.

2.2 자구와 자벽

자성재료에는 자구와 자벽이 존재하며, 이에 대한 구조 및 생성 메 커니즘의 이해는 기존 영구자석용 재료의 고성능화 및 고성능 영구 자석용 신물질 개발에 상당한 도움이 될 것이다. 또한, 이는 현재 구 동모터용 영구자석의 개발을 위한 기초지식으로 자기적 성능을 향상 시킬수 있는 실마리가 될 수 있을 것으로 예상된다.

자구는 자성재료에서 자기모멘트가 동일한 방향으로 배향되어 있는 하나의 영역을 말한다. 자성체는 스스로 전체 자기에너지를 최소화 하기 위해 자구를 형성하며, 자구를 형성하는 4가지 종류의 에너지 는; (1) 교환 에너지(exchange energy), (2) 정자기 에너지 (magnetostatic energy) (3) 자기탄성 에너지 (magnetoelastic energy) (4) 표면 에너지 (surface energy) 이다. 자구의 진화 과정을 그림 3에 나타내었다. (a) 자성체가 하나의 자구로 되어있을 때 자구 의 모양과 자장의 방향을 나타내고 있으며 정자기 에너지가 매우 큰 상태이다. (b) 자성체는 정자기 에너지를 감소시키기 위해 자구를 2 부위로 분리한다. 자구가 분리된 자성체는 정자기 에너지는 감소하 고 교환 에너지 및 표면 에너지가 발생된다. (c) 이후 4 부위로 분리 된 자구에 의해 자성체 내부에서만 자속이 발생되고 외부에는 자장 이 없어져 정자기 에너지는 0 이 된다. 반면에, 자구의 수가 증가함 에 따라 교환 에너지 및 표면 에너지는 더욱 증가하게 되고 자구와 자구가 벌어지려는 힘 때문에 자기탄성 에너지가 발생하게 된다. (d) 자기탄성 에너지를 감소시키기 위해 자성체는 많은 수의 자구로 분 리한다. 이와 같이, 많은 수의 자구로 분리된 자성체는 최소한의 자 기 에너지 찾아 안정한 형태의 자구가 된다.

다자구를 갖는 자성체는 필연적으로 자벽이 발생한다. 자벽은 자발 자화의 방향이 서로 다른 자구와 자구사이의 경계이며, 이 경계에서 자발자화의 방향이 변하게 된다. 만약, 이 경계에서 원자스핀의 방향 이 갑작스럽게 변한다면 교환 에너지는 상당히 커질 것이다. 그림 4 에서 보는 바와 같이, 교환 에너지를 최소화하기 위하여 원자스핀은 180°까지 회전하는데 가급적 인접한 원자들과 평형에 가깝도록 점 진적으로 회전 할 것이다. 반면에 자벽의 두께가 늘어남에 따라 자 화 용이 방향이 아닌 원자스핀의 방향이 증가하여 결정자기 이방성 에너지는 증가하게 된다. 따라서, 교환 에너지는 가능한 한 자벽을 넓게 유지하려 하고 결정자기이방성 에너지는 자벽을 얇게 유지하려 하기 때문에 두 에너지간의 상호작용에 의하여 자벽은 어느 일정한 두께 및 구조를 갖는다. 그림 5는 자벽 두께에 따른 자벽 에너지의 변화 곡선이다. 그림에서 보는 바와 같이 자벽의 두께가 증가할수록 결정자기이방성 에너지(γ_{an})는 증가하고, 교환 에너지(γ_{ex})는 감소한 다. 자벽 에너지(γ)는 결정자기이방성 에너지와 교환에너지의 합이며 두 에너지의 합이 최소가 되는 지점이 자벽의 두께이다.

- 11 -



Fig. 3. The evolution of domain shape by successive reduction of magnetostatic and magnetoelastic energies. (a) a ferromagnet in a state of uniform magnetisation. (b) reduction of magnetostatic energy by splitting into two domains. (c) Further reduction in magnetostatic energy by addition of domains of closure. (d) Lessening of magnetoelastic energy by appearance of smaller domains.



Fig. 4. Structure of a domain wall.



Fig. 5. Dependence of total magnetic domain wall $energy(\gamma)$ on magnetic domain wall thickness.

2.3 보자력 기구

최근 EV나 HEV의 구동모터로 영구자석이 널리 이용되고 있으며 보자력을 향상시키는 연구도 활발히 진행되고 있다. 서론에서도 언 급하였듯이 상온에서 Nd-Fe-B계 영구자석의 보자력을 향상시키기 위해서 여러 시도들이 있었으며[35-39], 더욱 개선된 연구결과를 위 해서는 보자력 메카니즘을 이해하는 것이 중요하다. 자석의 보자력 메카니즘은 3가지로 분류가 가능하다. (1) 단자구 입자형(2) 역자구 핵생성형 (3) 자벽 고착형 이다. 첫째, 단자구 입자형은 영구자석 재 료 입자가 하나의 자구로 형성되어 있는 것을 말한다. 일반적으로 영구자석 재료를 제조할 때 영구자석 재료는 정자기 에너지 (magnetostatic energy)를 최소화 하기 위해 다수의 자구를 형성하 게 된다. 다자구 영구자석 재료의 입자크기를 계속해서 줄이게 되면 이 자성재료는 어느 특정한 크기에서 단자구로 형성이 된다. 그 이 유는 내부에 다수의 자구를 만드는 것 보다 단자구일 때가 에너지적 으로 안정하기 때문이다. 이때, 단자구가 되는 입자의 크기를 임계단 자구 크기(D_c)라 하며 아래와 같은 식 (4)로 나타낼 수 있다.

$$D_{c} = \frac{72\sqrt{A_{ex}K_{1}}}{\mu_{0}M_{s}^{2}}$$
(4)

A_{ex} 는 인접한 magnetic moment가 같은 방향으로 붙잡으려는 힘
이며, K₁ 은 결정자기이방성 상수이다. 표 1에 여러 강자성 및 영구

- 15 -

자석 재료의 임계단자구 크기를 정리하였다. 단자구 입자에서 외부 자장에 의한 자화반전은 자기모멘트에 의해서만 발생하기 때문에 자 화반전이 발생하기 위해서는 고에너지가 필요하다. 즉, 단자구 자성 재료는 높은 보자력을 가진다. 둘째, 역자구 핵생성은 일반적으로 소 결자석에서 흔히 볼 수 있는 보자력 메카니즘이다. 착자되어 있는 자성체에 반대 방향으로 외부자장을 가해주면 결정립 내부에서 역자 구가 발생되고 이후에는 자벽이 쉽게 이동하면서 자화 반전이 발생 하게 된다. 역자구 핵생성 메카니즘에서의 보자력은 Kronmüller 식 을 이용하여 나타내어진다[40,41].

$$_{i}\!H_{\!c} = \alpha H_{\!A} - N_{\!eff}\!M_{\!s}$$

(5)

자성재료의 결정이 이론적으로 완벽하다면 고유보자력(_iH_c)은 이방 성자장(H_A)과 같을 것이다. 그러나, 실질적으로 제조되는 자성재료의 결정은 완벽하지 않기 때문에 입자 일부분은 이방성자장의 저하 및 국부적인 반자장 증가로 인하여 낮은 외부자장하에서 자화반전이 발 생한다. α 는 결정립들의 배향정도 및 결정자기이방성의 변화에 따 라 0<α<1 사이의 값을 갖는다. N_{eff}M_s 는 유효반자장(H_d)과 관련 된 식 (6)으로 다음과 같이 나타내어진다.

$$H_{d} = \frac{N_{eff}M_s}{\mu_0} \tag{6}$$

$$N_{eff} = N_{macro} + N_{grain} + N_{structure}$$

유효반자장계수(N_{eff}) 는 식 (7)과 같이 나타내며, N_{macro} 는 자석의 현재 형상에 의해 결정되며, N_{grain} 은 자석내부의 독립된 입자의 반 자장을 의미하고 N_{structure} 는 비자성상에 의한 누설자장 때문에 발 생되는 반자장을 의미한다. 이와 같은 요인들을 최소화 한다면, 보다 높은 보자력을 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 셋째, 자벽 고착은 자 성체내부의 구조적 결함 및 조성적 불균일에 의하여 자벽 에너지가 위치에 따라 변화하기 때문에 발생한다. 탈자상태의 자성체에 외부 자장을 가해줄 때, 그 자장이 재료의 고착자장(pinning field)보다 낮 다면 보자력은 거의 증가하지 않는다. 그러나 고착자장 이상의 외부

일반적으로 자석의 보자력 기구를 구별하기 위하여 그 자성재료의 초기자화곡선을 이용한다. 그림 6에서 보는 바와 같이 역자구 핵생 성형 자석은 외부자장이 증가할수록 낮은 자장에서부터 자화값이 급 격히 증가하는 초기자화곡선을 보인다. 반면에, 자벽 고착형 자석의 초기자화곡선은 초기에는 자화값의 큰 증가가 없고 어느 특정한 외 부자장에서부터 급격히 증가하는 모습을 보인다.

la 1 Critical dispector for single densities of

Table 1. Critical diameter for single domains of several ferromagnetic and permanent magnetic material (μm) .

Fe	Со	Ni	MnBi	Ba-ferrite	SmCo₅	Nd ₂ Fe ₁₄ B				
0.08	0.08	0.18	<mark>0</mark> .5	0.4	1.0	0.3				
X 3 TH OL M										



Fig. 6. Initial magnetisation curves of permanent magnets with nucleation-type and pinning-type coercivity mechanisms.

2.4 고온용 영구자석

최근 Nd-Fe-B계 고성능 영구자석은 HEV 및 EV의 구동모터에 필수적으로 응용되고 있어, 이에 연구자들의 관심이 집중되고 있다. 구동모터 영구자석의 높은 작동온도(~200 ℃) 때문에 HEV 및 EV의 구동모터에 사용하기 위한 영구자석은 고온에서도 높은 보자력이 요 구된다. 고온용 영구자석 재료 관련 연구개발은 기존 영구자석용 재 료의 고성능화 및 고성능 영구자석용 신물질 개발로 진행되고 있다. 고온용 영구자석 재료의 연구개발을 위하여 그 재료의 자기적 성능 을 평가할 기준이 필요하며, 그 기준은 기존에 사용해 오던 자기이 력곡선으로 평가 가능하다.

영구자석재료의 자기적 성능은 자기이력곡선(hysteresis loop)으로 나타낼 수 있다(그림 7). 자기이력곡선은 외부에서 자장이 가해졌을 때 자성체의 자화값의 변화를 나타낸 곡선이다. 탈자상태의 자성체 는 외부에서 가해지는 자장이 점차 증가할 때 자화값이 증가하게 되 고 어느 일정구간 이후로는 외부자장을 아무리 가해도 증가없이 일 정한 자화값을 가지게 된다. 이때 자성체 내부의 모든 원자들의 자 기모멘트(magnetic moment)는 가해준 외부자장의 방향으로 배향을 하고 포화자화 상태가 된다. 이때의 자화값을 포화자화라 하고 Ms 로 표기한다. 이후 포화자화 상태의 자성체에 가해준 자장을 점차 감소시키면 자화값이 감소한다. 그러나 가해준 외부자장이 0이 되어 도 자성체는 탈자된 상태로 돌아가지 않고 특정한 자화값을 가지게 된다. 이때 자성체 내부원자들의 자기모멘트중 일부는 포화상태일때 의 자기모멘트 방향과 반대방향으로 배향이 되어 포화상태일때의 자 기모멘트와 상쇄하게되고 상쇄되지 않은 자기모멘트가 남게된다. 이 때 상쇄되지 않은 자기모멘트 때문에 탈자된 상태로 돌아가지 못하 고 남아있는 자화값을 잔류자화라 하고 Mr로 표기한다. 잔류자화가 남아있는 상태의 자성체에 반대방향으로 외부자장을 점차 가하게되 면 자화값은 감소하게되고 마침내 자화값이 0이 된다. 이때 상향 자 기모멘트와 하향 자기모멘트의 크기가 같아지게 된다. 자화값이 0일 때의 자장값을 고유보자력(intrinsic coercivity) 이라 하고 iHc라 표 기한다.

M-H 곡선은 외부자장 H에 대한 단위체적당 재료내의 자화 M 값 을 도시한 것으로서 재료의 성능을 직접적으로 나타내 준다. M-H 곡선은 식 (8)을 이용하여 B-H 곡선을 구할 수 있다.

 $B = \mu_0 H + M$

(8)

B-H 곡선에서 자성체를 포화시킨 후 외부자장을 감소시켜 그 자장 이 0이 될 때 자속밀도를 잔류자속밀도라 하며 Br로 표기한다. 이 후 외부자장을 반대 방향으로 가하여 자속밀도가 0이 될 때 가해준 외부자장의 세기가 유도보자력(induction coercivity)라 하며 bHc로 표기한다. B-H 곡선에서 B와 H의 곱의 최대치를 최대에너지적 ((BH)max)이라하며, 높은 최대에너지적을 얻기 위해서는 잔류자속 밀도, 유도보자력, 각형비등 기본적인 특성치들이 높아야 하기 때문 에 자석으로서의 종합적인 성능을 나타내는 지수로 이용되고 있다.



Fig. 7. Hysteresis loop of permanent magnet.

앞에서 언급 하였듯이, HEV 및 EV의 구동모터에 사용하기 위해서 는 고온에서도 높은 자기적 특성을 갖는 고온용 영구자석이 필요하 다. 고온용 영구자석의 구비조건은 (1) 고보자력, (2) 높은 전기 비저 항, (3) 높은 큐리온도 이다. 현재 높은 보자력을 갖는 Nd-Fe-B계 영구자석을 제조하는 방법 중 하나는 중희토류 원소(Dy, Tb)를 첨 가하여 합금을 제조하는 방법이다[42-45]. 중희토류 원소를 첨가하여 제조된 (Nd,HRE)-Fe-B계 영구자석은 높은 자기이방성을 갖기 때문 에 상온에서 상당히 높은 보자력을 보인다. 그러나 중희토류 원자의 자기모멘트는 Fe 원자의 자기모멘트와 일부 상쇄되기 때문에 중희토 류 원소를 첨가하여 제조한 Nd-Fe-B계 자석의 자화값은 상당히 감 소한다. 또한, 중희토류 원소의 생산은 일부지역에 국한되어 있어 자 원의 불안정한 수급 및 가격의 우려가 예상된다. 또 다른 방법으로 는 영구자석의 입자 미세화 및 입계 제어가 있다[46]. 영구자석 재료 의 입자를 임계단자구 크기로 줄인다면 자벽에 의한 자화 반전이 아 니라 자기모멘트의 회전에 의해 자화 반전이 발생하기 때문에 희토 류 원소를 첨가하지 않더라도 보자력이 상당히 향상될 것이다. 그러 나 영구자석 입자를 단자구 크기로 줄이는 것은 상당히 어렵기 때문 에 더 많은 연구가 필요할 것으로 예상된다. 입자 미세화 외에 입계 제어에 의해 결정립과 결정립사이에 자기적으로 분리를 하여 보자력 을 향상 시킬 수 있다. 결정립이 상호간에 자기적으로 영향을 받지 않는 최소한의 길이인 자기교환길이(magnetic exchange length : l_{er})는 다음과 같은 식으로 주어지며,

$$l_{ex} = \sqrt{\frac{A_{ex}}{\mu_0 M_s^2}} \tag{2-9}$$

기존의 Nd-Fe-B계 영구자석의 l_{ex} 는 1.9 nm 이다. 즉, Nd-Fe-B계 영구자석의 경우 결정립계에 존재하는 비자성상인 Nd-rich상의 두께 가 1.9 nm 이상이면 인접해 있는 각 결정립들이 자기적으로 분리되 어 보자력의 향상을 초래할 것이다. 그러나 기존의 Nd-Fe-B계 영구 자석의 경우 결정립계는 비자성상인 Nd-rich상 뿐만 아니라 일부 자 성상도 함께 존재하는 것으로 보고되었다[47-49]. 이 자성상으로 인 해 인접한 각 결정립들이 자기적으로 연결이 되어 보자력을 향상시 키기에 어려움이 예상된다. 최근 고보자력 및 자화값의 큰 감소가 없는 Nd-Fe-B계 영구자석을 제조하기 위해 입계확산공정(GBDP)을 일반적으로 사용한다[6-10]. 입계확산공정은 중희토류 원소가 결정립 계를 따라 확산되어 NdoFe14B 결정립 표면의 Nd원자를 일부 중희토 류 원자로 치환하여 결정립 표면의 결정자기이방성을 향상시키고 이 로인해 보자력을 향상시킨다. 또한, 입계확산공정은 순수 중희토류 원소보다 가격이 싸고 다루기 쉬운 중희토류염을 사용할 수 있으며 결정립 표면에만 중희토류 원소를 확산시키기 때문에 자화값의 감소 도 그다지 크지 않다는 장점이 있다.

HEV나 EV의 구동모터에 사용되는 Nd-Fe-B계 영구자석은 모터내 부의 아마추어(armature)에서 생성되는 교차 슬롯(slot)자장으로 인 하여 발생되는 와전류(eddy current) 때문에 열이 발생한다. 이 열은 큐리온도가 낮은 Nd-Fe-B계 영구자석의 보자력을 감소시킨다. 그러 나 와전류는 재료의 전기비저항에 반비례하기 때문에 전기비저항이 향상된 Nd-Fe-B계 영구자석은 와전류에 의해 발생되는 열을 억제 시킬 수 있다. 최근 희토류염을 이용한 자동차 모터용 영구자석의 비저항을 향상시키기 위한 연구들이 진행되어 왔으나 높은 전기 비 저항을 얻지 못하였다[50-52]. 그 이유는 첨가된 희토류염이 각각의 플레이크 사이를 충분히 덮지 못하여 전기적으로 연결되어 있을 것 으로 예상된다. 본 연구에서는 공정형 (DyF₃ + LiF)염을 이용하여 각각의 플레이크 사이를 충분히 전기적으로 분리함으로써 전기비저 항 향상을 도모하였다. 그러나 비자성상의 첨가로 인한 전기비저항 향상은 기대되지만 자화값은 다소 감소 할 것으로 예상된다.

Nd-Fe-B계 영구자석은 큐리온도가 낮아 고온에서 급격한 보자력 의 감소를 보이기 때문에, 기존의 영구자석은 상온에서 높은 보자력 이 요구된다. 이를 해결하기 위해, 큐리온도가 높은 신물질 개발이 필요하다. 만약 큐리온도가 높은 구동모터용 영구자석이 있다면 그 영구자석은 보자력을 높이기 위한 중희토류 첨가 및 확산처리가 필 요하지 않을 것이며, 경제적으로 큰 이점이 있을 것으로 예상된다. Fe-Co계 자성재료는 높은 큐리온도를 가지며 희토류 원소를 포함하 지 않고 자원이 풍부하고 싼 3d 천이금속을 주원료로 사용하기 때문 에, 이 재료는 영구자석용 재료로 사용하기에 적합할 것으로 예상된 다.

제 3 장 중희토류염(DyF₃) 결정립계 확산처리에 의한 Nd-Fe-B계 분말의 보자력 향상

3.1 실험방법

3.1.1 중희토류염의 코팅

본 연구에서는 Nd_{12.5}Fe_{80.6}B_{6.4}Ga_{0.3}Nb_{0.2} 조성의 이방성 HDDR 분말 을 초기재료로 사용하였으며, 코팅 원료로 DyF₃ 중희토류염을 사용 하였다. 그 분만들의 초기상태를 SEM으로 관찰하여 그림 8에 나타 내었다. 이 HDDR 분말의 초기 보자력은 12 kOe, 입자크기는 약 150 µm 이었으며, DyF₃ 중희토류염의 입자크기는 약 1 µm 이었다. Nd-Fe-B계 HDDR 분말 표면에 DyF₃ 입자를 코팅하기 전에 스테인 레스(stainless steel)판을 이용하여 음극판에 코팅되는 DyF₃ 입자의 전기영동코팅(Electrophoresis Deposition : EPD) 거동을 조사하였다. DyF₃ 현탁액을 DyF₃ (1 µm) : alcohol = 5 g : 500 ml 비율로 제조 하고 그 현탁액 속에 스테인레스판을 담근 후 스테인레스판에 전압 을 가하여 DyF₃ 입자를 코팅시켰다. 이후 스테인레스 음극판에 코팅 된 DyF₃ 코팅층의 두께 및 무게를 조사하였다(그림 9).

전기영동코팅법을 이용하여 HDDR 분말을 스푼모양의 스테인레스 음극판에 위치시킨 후 DyF₃ 현탁액 속에 담궈 DyF₃ 입자를 HDDR 분말에 코팅하였다. DyF₃ 입자를 균일하게 코팅하기 위하여 스테인

- 26 -

레스 음극판에 위치한 HDDR 분말을 코팅 시간동안 부드럽게 저어 주었다. 전기영동코팅과 비교하기 위하여 일반적으로 사용하는 딥-코팅(dip-coating)으로 DyF₃ 입자를 HDDR 분말에 코팅하였다. 전기 영동코팅 및 딥-코팅법으로 Nd-Fe-B계 분말에 코팅된 DyF₃의 양 을 2 wt%로 조절하여 코팅하였다. DyF₃가 코팅된 Nd-Fe-B계 분말 을 건조 후 진공 중 800 ℃에서 열처리 및 퀜칭하였다.




Fig. 8. SEM photo of (a) $Nd_{12.5}Fe_{80.6}B_{6.4}Ga_{0.3}Nb_{0.2}$ HDDR powder and (b) DyF_3 particles.



Fig. 9. Schematics showing electrophoresis deposition behavior of DyF_3 particles.

3.1.2 재료의 특성측정 및 분석

본 연구에서 사용한 분말의 자기적 특성은 시료 진동형 자장측정기 (Vibrating Sample Magnetometer, VSM)를 이용하여 측정되었다(그 림 10). 측정할 시편 및 파라핀 왁스를 VSM 홀더에 장입한 후 파라 핀 왁스를 녹이고 1 T의 외부자장을 가하여 Nd-Fe-B계 이방성 HDDR 분말을 자장방향으로 배향시켜 고정하였다. 준비된 시편을 4.5 T의 자장으로 착자시킨 후 VSM 로드에 장착하여 시편의 자기 적 특성을 측정하였다.

Nd-Fe-B계 분말의 미세구조는 광학현미경(OM) 및 주사전자현미 경(SEM)에 의해 관찰되었다. 또한, 분말의 원소 분석을 위해 전자 탐침 미량분석기법(EPMA)을 사용하였다.



Fig. 10. Schematics of VSM.

3.2 실험결과 및 고찰

3.2.1 중희토류염의 코팅 특성

선행 연구로서 Nd-Fe-B계 분말에 코팅하기 전에 DyF₃ 입자의 코 팅 특성을 스테인레스판에 전기영동코팅 및 딥-코팅법을 이용하여 비교, 분석하였다. 그림 11은 전기영동코팅법에서 스테인레스 음극판 에 코팅된 DyF3의 무게 및 두께에 대하여 가해준 전압, 코팅시간 그 리고 전극간 거리의 의존성에 대해 조사한 결과를 나타낸 그래프이 다. 코팅된 DyF3의 무게는 코팅시간이 증가함에따라 직선적으로 증 가하였으며, 전극간의 거리가 짧아지면 그 무게는 더욱 증가하였다. 또한, 코팅된 DyF3의 무게는 가해준 전압에 의해서도 영향을 받았 고, 그 영향은 전극간 거리가 짧을수록 더욱 현저하게 나타났다. 코 팅된 DyF3의 두께는 코팅 시간이 증가함에 따라 또한 증가하였으나, 그 증가는 20 분 또는 25 분에서 안정한 상태를 유지하였다. DyF3의 두께는 20 분 또는 25 분에서 더 이상 증가하지 않았음에도 불구하 고 DyF3의 코팅 무게는 계속해서 증가하였다. 이는 코팅하는 동안 코팅층이 더욱 치밀하게 되었음을 의미한다. 그림 12는 전기영동코 팅 및 딥-코팅에 의해 코팅된 DvF3 코팅층의 표면형상을 비교한 사 진이다. 그림 12에서 볼 수 있듯이, 전기영동코팅에 의해 코팅된 표 면은 딥-코팅에 의해 코팅된 표면보다 더욱 부드럽게 코팅되었다. 이와 같이, 전기영동코팅법의 사용은 Nd-Fe-B계 분말표면에도 같은 코팅 거동을 보일 것으로 예상되었다. 그림 13은 전기영동코팅 및

딥-코팅에 의해 DyF₃ 입자가 코팅된 Nd-Fe-B계 분말을 보여주는 SEM 사진이다. SEM 관찰을 위한 준비과정 후에도 전기영동코팅으 로 코팅된 DyF₃ 입자는 여전히 균일하고 접착력있게 Nd-Fe-B계 분 말 표면에 위치하고 있었다. 반면에, 딥-코팅으로 코팅한 DyF₃ 입자 는 Nd-Fe-B계 분말 표면에 위치하지 못하고 떨어진 것이 확인되었 다. 따라서, Nd-Fe-B계 분말 표면에 DyF₃ 입자를 더욱 균일하고 접 착력 좋게 코팅 할 수 있는 코팅법은 전기영동코팅법일 것으로 판단 되어진다.





Fig. 11. Dependence of deposited (a) weight and (b) thickness of DyF_3 on stainless steel plate cathode on the applied voltage and deposition time for EPD.



Fig. 12. Surface morphology of the deposited DyF_3 layer on stainless steel plate cathode by (a) EPD and (c) dip-coating. (b) and (d) are zoom-in images of (a) and (c), respectively.



Fig. 13. DyF_3 particles on the Nd-Fe-B-type particle deposited by (a) EPD and (b) dip-coating.

3.2.2 중희토류염 결정립계 확산처리한 Nd-Fe-B계 분말의 자기 적 특성

그림 14는 전기영동코팅 및 딥-코팅으로 DvF3를 코팅한 Nd-Fe-B 계 분말을 각 시간에 대해 확산처리 한 후 그 분말의 보자력의 변화 를 나타낸 그래프이다. 비교를 위해 DyF3를 코팅하지 않은 Nd-Fe-B계 분말의 보자력의 변화를 또한 나타내었다. 전기영동코팅 또는 딥-코팅으로 DvF3를 코팅한 Nd-Fe-B계 분말의 보자력은 DvF₃가 코팅되지 않은 분말의 보자력에 비해 향상되었다. 또한, 보 자력의 향상은 전기영동코팅으로 DvF3를 코팅한 Nd-Fe-B계 분말에 서 더욱 현저하게 보여졌다. 이와 같이 DvF3를 코팅한 Nd-Fe-B-계 분말의 보자력의 향상은 미세구조변화, 특히 결정립 구조와 관련이 있을 것으로 의심이 되었다. 그러나, 그림 15에서 볼 수 있듯이, DvF3를 코팅 및 코팅을 하지 않은 Nd-Fe-B계 분말의 결정립 구조 는 장시간 확산 열처리(800 ℃, 360 분)를 한 후에도 큰 결정립 성장 을 보이지 않았다. 따라서, 이 보자력의 향상은 미세구조의 변화가 아닌 중희토류 원소인 Dy 원자에 의해 Nd₂Fe₁₄B상의 Nd 원자 일부 가 치환되었기 때문인 것으로 판단되어졌다. Dv 원자가 일부 치환된 Nd₂Fe₁₄B상은 이방성자장의 향상에 의해 역자구 핵생성을 효과적으 로 억제 할 것이며, 이는 보자력의 향상을 초래 할 것이다[11,12]. 딥 -코팅과 비교하여 전기영동코팅에 의해 DyF3가 코팅된 Nd-Fe-B계 분말의 보자력 향상이 더 현저한 이유는 전기영동코팅을 이용한 코 팅법이 더 균일하게 코팅되고 접착력 또한 좋기 때문이다. 그림 16 은 전기영동코팅 및 딥-코팅으로 DyF3를 코팅한 후 확산 열처리한 Nd-Fe-B계 분말에서 원소분포를 보여주는 EPMA 분석 결과이다. 전기영동코팅을 이용하여 DvF3염을 코팅한 Nd-Fe-B계 분말에서 Dy 원자는 전반적으로 입자 내부에 균일하게 분포되었다. 반면에, 딥-코팅을 이용하여 DyF3염을 코팅한 Nd-Fe-B계 분말에서 Dy원자 의 분포는 내부로 확산되지 못하고 여전히 입자 표면에만 국한되어 있었다. 딥-코팅으로 DyF3를 코팅한 Nd-Fe-B계 분말의 보자력 향 상이 전기영동코팅에 비해 저조한 또다른 원인은 DvF3 염의 높은 흡습성과 연관이 있을것으로 예상되었다. DvF3 염은 흡습성이 강하 여 대기중의 수분으로부터 일부 물분자를 흡수할 가능성이 있을 것 으로 예상되었다. 전기영동코팅을 이용하여 Nd-Fe-B계 분말에 코팅 된 DyF₃ 염은 균일하게 코팅이 되었기 때문에 DyF₃ 염에 흡수된 수 분은 쉽게 건조되었을 수 있었다. 반면에, 딥-코팅으로 코팅된 DyF3 입자는 고르지 않게 증착되고 국부적으로 응집되어 큰 클러스터 (cluster)를 형성하며, 큰 DyF3 클러스터에 흡수 된 수분은 더 오래 머무를 가능성이 있었다. 따라서, 큰 DyF₃ 클러스터 아래의 Nd-Fe-B계 입자 표면의 영역은 수분에 의해 녹이 발생 할 가능성 이 더 컸다. 이는 그림 17에서 보는 바와 같이, 딥-코팅으로 DvF_3 를 코팅한 Nd-Fe-B계 입자의 표면에 존재하는 붉은 녹에 의해 확 인되었다. Nd-Fe-B계 입자는 80 % 상대 습도의 환경에서 전기영동 코팅 및 딥-코팅에 의해 DyF3로 코팅된 다음, 1 시간 동안 공기중 동일한 상대 습도에서 유지되었다. 딥-코팅으로 DyF3를 코팅한 Nd-Fe-B계 입자는 표면에 붉은 녹이 많이 생기는 반면 전기영동코

팅으로 DyF₃를 코팅한 입자 표면에는 녹이 관찰되지 않았다. Nd-Fe-B계 입자의 녹슨 표면은 Dy의 확산을 방해할 수 있으며, 녹 슨 표면 자체가 역자구 핵생성을 발생시켜 보자력 향상을 저하시킬 수 있었다. 딥-코팅에 의해 Nd-Fe-B계 입자 표면에 코팅된 큰 DyF₃ 클러스터에서 수분이 더 오래 유지되는 원인을 TGA로 분석하 였다. 그림 18에서 볼 수 있듯이, 온도가 증가할수록 시편의 무게는 증가하였으며, 이는 Nd-Fe-B계 입자의 산화때문일 것으로 예상되었 다. 주목할 점은 딥-코팅으로 DyF₃를 코팅한 Nd-Fe-B계 입자의 경 우 약 325 ℃에서 상당한 무게감소가 발생하였으며, 이는 DyF₃ 클러 스터에서 흡수 된 수분이 제거되었기 때문일 것으로 예상된다. 이와 같은 유형의 중량 감소는 전기영동코팅으로 DyF₃를 코팅한 Nd-Fe-B계 입자에 대해서는 관찰되지 않았다.

그림 19에서 볼 수 있듯이, 전기영동코팅으로 DyF3를 코팅한 후 확 산 열처리한 Nd-Fe-B계 분말의 전반적인 자기적 특성은 딥-코팅으 로 코팅한 후 확산 열처리한 분말보다 더 좋았다. 주목할 점은 DyF3 코팅에 의해 보자력은 향상되었지만, 확산처리 된 Nd-Fe-B계 입자 의 잔류자화는 초기 입자의 잔류자화보다 현저하게 감소되었다. 잔 류자화는 비자성상인 DyF3의 첨가로 인한 자화 희석효과(dilution effect)때문인 것으로 예상되나 그 예상되는 추정치보다 더 낮았다. DyF3를 표면에 코팅한 Nd-Fe-B계 입자는 배향 중에 인접한 입자들 과 더 많은 마찰이 발생할 수 있으며, 이로 인해 배향이 효과적으로 이루어지지 않아 잔류자화가 감소하였을 것으로 판단된다.



Fig. 14. Variations of coercivity in the Nd–Fe–B–type particles deposited with DyF_3 by (a) EPD and (b) dip–coating after diffusion annealing. (Also included was coercivity variation of the Nd–Fe–B–type particles (c) without DyF_3 deposition.)



Fig. 15. Grain structure of the Nd–Fe–B–type particles with and without DyF_3 deposition after prolonged diffusion annealing at 800 °C for 360 min: (a) initial, (b) not–deposited, DyF_3 deposited by (c) EPD and (d) dip–coating.



Fig. 16. Element mapping of the diffusion-treated (800 $^{\circ}$ C, 90 min) Nd-Fe-B-type particle deposited with DyF₃ by (a) EPD and (b) dip-coating.



Fig. 17. Surface of Nd-Fe-B-type particle deposited with DyF_3 by (a) EPD and (b) dip-coating after keeping in open air with 80 % relative humidity for 1 hr.



Fig. 18. TGA results for the Nd–Fe–B–type particles deposited with DyF_3 by EPD and dip–coating in different relative humidity.



Fig. 19. Demagnetization curves of the Nd-Fe-B-type particles with and without DyF_3 deposition after diffusion annealing at 800 °C for 240 min: (a) initial, (b) not-deposited, DyF_3 deposited by (c) EPD and (d) dip-coating.

3.3 요약

기존의 딥-코팅과 비교하여 전기영동코팅은 Nd-Fe-B계 분말에 DyF₃ 입자를 더 균일하고 접착력 있게 코팅할 수 있는 코팅법이며, 이 코팅법은 Dy의 더 균일한 확산을 유도하였다. 딥-코팅의 경우 전 기영동코팅과 비교하여 DyF₃ 입자는 균일하게 코팅이 되지 않고 국부적으로 응접되어 큰 클러스터(cluster)로 형성되었다. 큰 DyF₃ 클러스터 아래의 Nd-Fe-B계 입자 표면의 영역은 수분에 의해 녹이 발생하였으며, 이 녹은 Dy 원자의 확산을 방해하고 녹슨 표면 자체 가 역자구 핵생성을 발생시켜 보자력 향상을 저하시켰다. 딥-코팅과 비교하여 전기영동코팅으로 DyF₃를 코팅한 후 확산 열처리한 Nd-Fe-B계 분말은 더 향상된 보자력을 얻을 수 있었으며, 전반적으 로 더 좋은 자기적 특성을 보였다.

01 11

AN 70

제 4 장 단일 중희토류염(DyF₃) 및 공정형 혼합염 (RF₃ + MF) 첨가에 의한 Nd-Fe-B계 고온변형 (die-upset)자석의 전기 비저항 및 보자력 향상

TIONAL

4.1 실험방법

4.1.1 고온변형자석의 제조

본 연구의 초기재료로서 급냉응고법(melt-spinning)으로 제조된 상 업용 Nd-Fe-B계 플레이크 (MQU-F: Nd₁₃₆Fe₇₃₆Co₆₆Ga_{0.6}B_{5.6}) 를 사 용하였다. 이 플레이크의 크기는 150 µm - 300 µm 이며, 두께는 약 20 µm 이다(그림 20). 또한, DyF₃-LiF계[53]에서 고온변형 (die-upset)자석 제조온도인 735 ℃ 보다 낮은 공정온도가 약 700 ℃ 인 공정형 (DyF₃-LiF) (25 mol% DyF₃-75 mol% LiF) 혼합염을 채 택하였다. 735 ℃에서 고온변형자석을 제조한다면 첨가한 공정형 (DyF₃-LiF) 혼합염은 고온변형을 하는동안 액상으로서 각 플레이크 계면에 균일하고 연속적으로 존재할 것이다. 열간압축성형법 (hot-pressing)으로 0 - 5 wt% 중희토류염(DyF₃) 및 공정형 (DyF₃-LiF) 혼합염을 첨가한 Nd-Fe-B계 플레이크를 670 ℃로 승온 시키면서 400 ℃ 에서부터 100 MPa의 압력을 가하여 일정하게 유지 한후 원하는 온도에 도달하면 압력제거 및 알곤가스로 냉각시켜 등 을 735 ℃로 가열하여 원하는 온도에 도달 시 압력을 가하여 1.25 x 10⁻²/s의 변형률로 높이를 75% 감소시킨 후 알곤가스로 냉각시켜 이 방성 고온변형자석을 제조하였다. 실제 열간압축성형 및 고온변형성 형에 사용된 장치를 그림 21에 나타내었다.







Fig. 21. Schematics of (a) hot-press and (b) die-upset equipment.

4.1.2 재료의 특성측정 및 분석

DTA(Differential Thermal Analysis)로 알곤분위기중 800 ℃로 가 열하여 단일 중희토류염(DyF₃) 및 공정형 혼합염(DyF₃-LiF)의 열반 응을 조사하였으며, 그 장치를 그림 22에 나타내었다. 고온변형자석 의 전기비저항은 4-point probe에 의해 측정되었으며, 그 모식도를 그림 23에 나타내었다. 전기비저항을 측정하기 위하여 두께(t) 1.5 mm, 직경 12 mm인 동전모양의 시편을 제조하였다. 그림 23에서 보 는 바와 같이 탐침간의 거리(s)가 2 mm인 탐침 4개를 제조된 시편 에 접촉시킨 후 10 mA 전류를 가하고 동시에 전압을 측정하여 식 (10)으로 전기비저항을 구하였다[54].

$$\rho = 4.5324 t \frac{V}{I} \left(s > t \right)$$

(10)

시료 진동형 자성측정기(vibrating sample magnetometer, VSM)로 시편의 자기적 특성을 상온에서 측정하였다. SEM(Scanning electron Microscope) 또는 EDX(Energy Dispersive X-ray analysis) 로 미세구조 관찰 및 원소 분포분석을 하였다.



Fig. 22. Schematics of DTA equipment.



Fig. 23. Schematics of 4-point probe for measuring electrical resistivity.

4.2 실험결과 및 고찰

4.2.1 단일 중희토류염(DyF₃) 및 공정형 혼합염(DyF₃-LiF)을 첨 가한 Nd-Fe-B계 고온변형자석의 전기 비저항

그림 24는 단일 중희토류염(DyF₃) 및 공정형 혼합염(DyF₃-LiF)의 첨가량에 따라 제조된 고온변형자석의 전기비저항 변화를 나타내었 다. 그림 24에서 볼 수 있듯이 공정형 혼합염(DyF3-LiF)을 첨가하여 제조한 고온변형자석은 주목할만한 전기비저항의 향상을 보였다. 염 을 첨가하지 않고 제조한 고온변형자석의 전기비저항(180 μΩ.cm)과 비교하여 공정형 혼합염(DyF3-LiF)을 4 wt% 이상 첨가하여 제조한 고온변형자석의 전기비저항은 약 2배정도 향상되었으며, 또한, 단일 중희토류염(DvF3)을 첨가하여 제조한 고온변형자석의 전기비저항과 비교하여도 전기비저항은 전반적으로 향상된 값을 보였다. 단일 중 희토류염(DyF3)을 첨가하여 제조한 고온변형자석과 비교하여 공정형 혼합염(DyF3-LiF)을 첨가하여 제조한 고온변형자석의 전기비저항의 향상은 735 ℃에서 액상이되는 공정형 혼합염(DyF₃-LiF)의 낮은 용 융점과 관련이 있을 것으로 생각되어졌다. 그림 25에서 볼 수 있듯 이 DTA에 의해 분석된 공정형 혼합염(DyF3-LiF)의 용융점은 699 ℃이다. 반면에, 용융점이 높은 단일 중희토류염(DyF₃)[55]에 대해서 어떠한 용융반응을 확인하지 못하였다. 따라서, 고온변형 공정동안 공정형 혼합염(DyF₃-LiF)은 액상이되고 이는 각 플레이크 계면에서 더욱 균일하고 연속적으로 분포하기 때문에 공정형 혼합염

(DyF₃-LiF)이 첨가된 고온변형자석의 전기비저항이 더 높을 것으로 예상되었다. 그림 26은 단일 중희토류염(DyF₃) 및 공정형 혼합염 (DvF₃-LiF)을 5 wt% 첨가하여 제조한 고온변형자석의 미세구조를 보여준다. 그림 26(a)에서 볼 수 있듯이, 공정형 혼합염(DvF₃-LiF)을 첨가한 고온변형자석에서 플레이크 사이의 계면은 공정형 혼합염 (DvF₃-LiF)에 의해 균일하고 연속적인 분포를 보여준다. 반면에, 단 일 중희토류염(DvF₃)을 첨가하여 제조한 고온변형자석에서 플레이크 사이의 계면은 공정형 혼합염에 비해 덜 균일하고 크고 두꺼운 패킷 (packets)형태의 중희토류염이 전반적으로 모든 영역에 걸쳐 관찰되 었다(그릮 26(b)). 고온변형을 진행하는 동안 공정형 혼합염 (DvF₃-LiF)의 용융은 응고된 공정조직을 통해 확인되었다(그림 27(a)). 고온변형자석에 첨가된 공정형 혼합염(DyF₃-LiF)은 밝은 영 역과 어두운 영역의 상을 갖는 독특한 미세구조를 보였다. 이는 공 정형 혼합염이(DvF3-LiF) 고온변형공정동안 완전히 용융된 후 공정 반응을 통해 응고되었다는 것을 의미하였다. 고온변형자석에 첨가된 공정형 혼합염(DyF₃-LiF)이 용융된 흔적을 DTA결과에서도 확인 가 능하였다(그림 25(d)). 반면에, 그림 27(b)에서 볼 수 있듯이, 고온변 형자석에 첨가된 단일 중희토류염(DvF3)은 뭉쳐진 고체 입자형태로 여전히 존재하였으며 용융된 흔적은 관찰되지 않았다. DTA 결과에 서 마찬가지로 단일 중희토류염(DvF3)의 용융된 흔적은 관찰되지 않 았다. 따라서, 고온변형 공정동안 각 플레이크 사이에서 더욱 균일하 고 연속적으로 분포된 공정형 혼합염(DvF₃-LiF) 때문에 공정형 혼 합염(DvF₃-LiF)이 첨가된 고온변형자석의 전기비저항은 단일 중희

토류염(DyF₃)이 첨가된 고온변형자석의 전기비저항 보다 더 높았다.





Fig. 24. Variations of electrical resistivity of the die–upset magnets doped with (a) eutectic $(DyF_3 - LiF)$ salt mixture and (b) DyF_3 as a function of doping amount.



Fig. 25. DTA results for (a) DyF_3 , (b) DyF_3 - LiF salt mixture, and die-upset magnet doped with 5 wt% of (c) DyF_3 and (d) DyF_3 - LiF salt mixture.



Fig. 26. SEM(BSE) micrographs of the die–upset magnets doped with 5 wt% of (a) DyF_3 -LiF salt mixture, (b) DyF_3 .



Fig. 27. SEM(BSE) micrographs of the die–upset magnets doped with 5 wt% of (a) DyF_3 – LiF salt mixture, (b) DyF_3 , showing the microstructure of the added salts.

4.2.2 단일 중희토류염(DyF₃) 및 공정형 혼합염(DyF₃ + LiF)을 첨가한 Nd-Fe-B계 고온변형자석의 자기적 특성

그림 28은 단일 중희토류염(DvF₃) 및 공정형 혼합염(DvF₃-LiF) 첨 가량에 따라 제조된 고온변형자석의 보자력 및 잔류자화의 변화를 나타내었다. 이 고온변형자석의 감자곡선은 그림 29에 나타내었다. 공정형 혼합염(DvF₃-LiF)을 첨가하여 제조한 고온변형자석의 보자 력은 첨가한 염의 양이 증가할수록 점진적으로 증가하였다. 반면에, 단일 중희토류염(DvF₃)을 첨가하여 제조한 고온변형자석의 보자력은 첨가량이 1.6 wt% 때 가장 높은 보자력을 보이며 이후 염의 첨가량 이 증가할수록 보자력은 감소하였다. 그러나 단일 중희토류염(DvF₃) 첨가에 의한 고온변형자석의 최대 보자력은 공정형 혼합염 (DyF3-LiF)첨가에 의한 고온변형자석의 최대 보자력과 유사하였다. 단일 중희토류염(DvF₃) 및 공정형 혼합염(DvF₃-LiF)을 첨가하여 제 조한 고온변형자석의 잔류자화는 염의 첨가량이 증가할수록 감소하 였다. 이는 비자성상인 DyF3 및 LiF의 첨가로 인한 자화의 희석효과 (dilution effect)로 생각 되어질 수 있다. 전반적으로 공정형 혼합염 (DyF3-LiF)을 첨가한 고온변형자석의 잔류자화는 단일 중희토류염 (DvF₃)을 첨가한 고온변형자석의 잔류자화보다 나쁘지는 않았다. 단 일 중희토류염(DvF₃) 및 공정형 혼합염(DvF₃-LiF)을 첨가하여 제조 한 고온변형자석의 보자력 향상은 Dv원자의 확산에서 기인된 것으 로 생각되어진다. 그림 30은 공정형 혼합염(DvF3-LiF)을 5 wt% 첨 가하여 제조한 고온변형자석의 BSE 및 원소 맵핑한 사진이다. 그림

- 61 -

30에서 Nd 원자 맵핑 사진은 초기에 Nd 원자는 존재하지 않고 공정 형 혼합염(DyF3-LiF)만 위치하고 있던 영역에 Nd 원자가 존재하고 있다는 것을 확실하게 보여주고 있다. 동시에, Dv 원자 맵핑 사진은 초기에 공정형 혼합염(DyF3-LiF)이 위치하고 있던 공간에 더 이상 공정형 혼합염(DyF₃-LiF)은 존재하지 않는다는 것을 보여주고 있다. 이는 열간압축성형 및 고온변형동안 플레이크 주변의 Nd 원자들이 첨가된 공정형 혼합염(DvF3-LiF)중의 Dy원자와 치환된 것을 의미한 다. 동시에, DTA 결과에서 Dv원자와 Nd원자의 상호확산된 증거를 확인하였다. 고온변형자석에 첨가된 공정형 혼합염(DvF3-LiF)의 용 융점(729 ℃)(그림 25(d))은 단독으로 분석한 공정형 혼합염 (DyF₃-LiF)의 용융점(699 ℃)(그림 25(b))보다 높은 온도를 보였다. 이와 같은 온도차이는 화학적 조성의 변화에서 기인된 것으로 생각 되어지며, 이러한 조성의 변화가 용융점을 변화 시킨 것으로 판단된 다. 또한, 이전 결과에 따르면 NdF3-LiF계 공정온도는 DyF3-LiF계 공정온도보다 높은 온도를 보인다는 것이 보고되었다[53]. 단독 공정 형 혼합염(DyF₃-LiF)과 비교하여 고온변형자석에 첨가된 공정형 혼 합염(DyF₃-LiF)의 용융온도 증가는 플레이크 주변의 Nd 원자들이 첨가된 공정형 혼합염(DyF3-LiF)중의 Dy원자와 치환된다는 것을 확 실하게 보여주는 증거이다. 단일 중희토류염(DvF₃) 및 공정형 혼합 염(DvF₃-LiF) 첨가에 의한 보자력 향상은 플레이크의 Nd₂Fe₁₄B계 결정립에서 일부 Nd원자가 첨가된 Dy원자와의 치환에 의한 것으로 설명될 수 있다. 그림 31은 5 wt% 공정형 혼합염(DyF₃-LiF)을 첨가 하여 제조한 고온변형자석의 원소분포를 조사한 EPMA 분석 결과이 다. 그림 31의 결과는 EDX 분석 결과와 같이 Nd 및 Dy 원자가 고 온변형공정 전에 존재하지 않던 곳에 위치하고 있는 것을 확실히 보 여주고 있다. 또한, 선분석에 의해 Dv원자의 확산이 플레이크 표면 에서부터 내부로 약 1.4 um 침투된 것을 확인할 수 있었다. 첨가된 공정형 혼합염(DyF3-LiF)중 Dy원자는 근처 플레이크 표면으로 확산 되어 Dy원자가 치환된 (Nd,Dy)₂Fe₁₄B계 결정립의 쉘(shell)을 형성시 키고, 그 쉘의 (Nd,Dy)₂Fe₁₄B계 결정립은 이방성자장을 향상시킬 것 이다[11]. 이방성자장이 향상된 (Nd,Dv)₂Fe₁₄B계 결정립 쉘 때문에 반대자장하에서 역자구 핵생성은 억제되어 단일 중희토류염(DyF3) 및 공정형 혼합염(DyF3-LiF)을 첨가한 고온변형자석의 보자력은 향 상되었다. 그러나, 첨가한 중희토류염(DvF3)의 크고 두꺼운 패킷 (packets)(그림 27(b)) 때문에, 단일 중희토류염(DyF₃)을 3 wt% 초 과로 첨가한 고온변형자석의 보자력은 감소되었다. 반대자장하에서 비자성상인 중희토류염(DvF3) 패킷은 주변에 강한 감자장을 발생시 키기 때문에, 낮은 자장하에서도 역자구 핵생성을 야기시켜 보자력 은 감소하였다.


Fig. 28. Variations of magnetic performance of the die–upset magnets doped with (a) eutectic $(DyF_3 - LiF)$ salt mixture and (b) DyF_3 as a function of doping amount.



Fig. 29. Variations of demagnetization curve of the die–upset magnets doped with (a) eutectic $(DyF_3 - LiF)$ salt mixture and (b) DyF_3 as a function of doping amount.



Fig. 30. BSE and elemental mapping images of some elements in the die–upset magnet doped with 5 wt% of $(DyF_3 - LiF)$ salt mixture.



Fig. 31. EPMA x-ray mapping and distribution of elements in the die-upset magnet doped with 5 wt% of eutectic (DyF_3 - LiF) salt mixture.

4.3 요약

공정형 혼합염(DyF₃-LiF)을 첨가하여 제조한 고온변형자석의 전기 비저항은 염을 첨가하지 않고 제조한 고온변형자석과 비교하여 약 2.5배 향상되었다. 공정형 혼합염(DyF₃-LiF)은 고온변형 공정온도보 다 낮은 약 700 ℃의 용융온도를 가지기 때문에, 그 혼합염은 고온 변형 동안 쉽게 용융되어 플레이크 사이의 계면에 균일하고 연속적 으로 분포하였다. 이는 공정형 혼합염(DyF₃-LiF)을 첨가한 고온변형 자석의 전기비저항 향상에 기여하였다. 단일 중희토류염(DyF₃) 및 공정형 혼합염(DyF₃-LiF) 첨가량에 의한 고온변형자석의 보자력은 또한 향상되었다. 이는 Dy 원자의 확산에 의해 플레이크 표면에서 Nd₂Fe₁₄B계 결정립의 일부 Nd 원자가 첨가된 혼합염의 Dy 원자와 치환되어 (Nd,Dy)₂Fe₁₄B계 쉘을 형성함으로서 이방성자장의 향상을 야기시켰기 때문인 것으로 판단되었다.

S

CH OL M

제 5 장 Fe-Co계 영구자석용 재료의 보자력

5.1 실험방법

5.1.1 시료제조

본 연구에서는 C 및 B을 첨가하여 Fe-Co계 영구자석용 재료를 제 조하였다. Fe-Co-C계 (Fe_{100-x}Co_x)_{1-v}C_v 합금은 고순도(> 99.99 %) 의 Fe, Co, C 성분 금속을 아크용해(arc-melting)법으로 용해하여 0.11 g의 작은 버튼형 잉곳(ingot)으로 제조하였다. 실험에서 사용한 아크용해로를 그림 32에 나타내었다. 제조한 합금의 조직 및 조성의 균질화를 위해 알곤 가스로 채워진 가열로 내에서 1100 ℃에서 1시 간 균질화 열처리 후 상온으로 유지된 소금물에 신속히 투입하여 급 냉처리하였다. 원하는 온도로 미리 가열되어 있는 로 속에 알곤가스 를 흘리면서(200 ml/min) 균질화 열처리한 시편을 신속하게 삽입하 고 원하는 온도에 도달하면(상온에서 900 ℃ 도달에 약 2.5분 소요) 가열로의 전원을 끊었다. 냉각과정에서 온도에 따른 시편의 자화값 의 변화를 조사하여 자성상의 큐리온도로부터 상을 분석하였다. 시 편의 형상은 용해시 액상합금의 표면장력에 의해 응고 후 구형에 가 까운 편구면(oblate spheroid) 형상이 된다(그림 33). 시료의 자기적 특성은 항상 그림 33에서 xy면내 방향으로 자장을 가하여 시료마다 달라질 수 있는 형상이방성 차이의 영향을 최소화 하였다. 시료의 결정자기이방성에너지 상수 K1은 열탈자 상태의 시료에 대하여

VSM을 이용하여 상온에서 측정한 초기 자화곡선에 포화접근법(law of approach to saturation: LAS)[56]을 적용하여 측정하였다.

화학양론적 조성 (Fe_{0.675}Co_{0.3}Re_{0.025})₂B 및 1.5 at% B이 과잉된 조성 (B_o 및 B_{ex})의 Fe-Co-B계 합금은 아크용해법으로 용해하였고, 용해 된 직후 그 합금은 감압주조(suction-cast)법으로 차가운 몰드위에 석션(suction)하여 플레이크(flake) 형태의 재료로 제조되었다. 준비 된 플레이크를 알곤 분위기에서 볼과 플레이크의 무게비를 10 : 1 로 하여 고에너지 볼밀링을 한 후 그 재료를 여러 온도에서 열처리 하였다. 불필요한 미세구조의 변화를 방지하기 위하여 원하는 온도 로 미리 가열되어 있는 가열로 속에 알곤가스를 흘리면서(200 ml/min) 시편을 신속하게 삽입하고 원하는 온도에 도달하면(상온에 서 900 ℃ 도달에 약 2.5분 소요) 가열로의 전원을 끊었다.



Fig. 32. Schematics of suction-casting equipment.



Fig. 33. Dimension of the prepared $(Fe_{100-x}Co_x)_{1-y}C_y$ alloy specimen with oblate spheroid shape.

5.1.4 재료의 특성측정 및 분석

시료의 결정구조 및 상분석은 x-선회절법(x-ray diffractometer: XRD)과 열자기분석법(thermomagnetic analysis: TMA)으로 조사하였다. 본 연구에서 사용한 열자기분석 장치를 그림 34에 나타내었다. 열자기분석법으로 자성상을 분석하는 경우, 가열 중 발생할수 있는 시료 내의 불필요한 상변화를 최대한 억제하기 위해 급속 열자기분 석법(swift TMA)을 채택하였다. 시편의 자기적 특성은 상온에서 시 료진동형 자성측정기(vibrating sample magnetometer, VSM)로 측정 하였다. 시편의 미세구조 특성은 투과전자형미경(Transmission Electron Microscope: TEM)으로 조사하였다.





Fig. 34. Schematics of TMA equipment.

5.2 실험결과 및 고찰

5.2.1 Fe-Co-C계 합금의 보자력

그림 35는 (Fe_{100-x}Co_x)_{1-v}C_v 합금에서 C의 함량 y를 0.062(6.2 at% = 1.4 wt%)로 고정하고 Co의 함량 x 를 변화시킨 (Fe100-_xCo_x)_{0.938}C_{0.062}(x = 2.5, 5, 15) 합금에 대한 XRD 결과이다. XRD 분 석결과에서 볼 수 있듯이, Co의 함량 x = 2.5인 합금은 체심정방정 (Body Centered Tetragonal: BCT) 구조의 마르텐사이트(martensite) 단일상으로 구성되었다. Co의 함량을 높여서 x = 5인 합금은 체심정 구조의 마르텐사이트상 외에 제2상인 방정 체심입방정(Body Centered Cubic: BCC) 구조의 α-Fe(Co) 상이 공존하였다. Co의 함 량이 더욱 많아져서 x = 15인 경우에는 체심정방정 구조의 마르텐 사이트상은 더 이상 존재하지 않으며, 대신에 체심입방정 구조의 α -Fe(Co) 상 및 Fe₃C(cementite) 상이 공존함을 알 수 있었다. 한편, 그림 36은 (Fe100-xCox)1-vCv 합금에서 Co의 함량 x를 2.5로 고정하 고 C의 함량을 변화시킨 (Fe_{97.5}Co_{2.5})_{1-v}C_v(y = 0, 0.032, 0.062) 합금 에 대한 XRD 결과이다. 이 XDR 분석결과에서 상구성의 변화를 보 면, 체심정방정 구조의 마르텐사이트 단일상을 만드는 C의 함량인 v = 0.062 보다 적은 C를 함유하는 경우는 체심정방정 구조의 마르텐 사이트 단일상이 아닌 다른상을 만든다. C를 포함하지 않는 Feg7.5Co2.5 합금은 체심입방정 구조의 α-Fe(Co) 단상이 되며, C의 함 량이 0.032인 경우도 체심정방정 구조의 마르텐사이트 단일상이 아

- 75 -

닌 다른상이 된다. C의 함량이 0.032인 합금은 x-선 회절 스펙트럼 상으로는 체심입방정 구조의 단일상 합금이 되는 것처럼 보인다. C 를 포함하지 않는 Fegr5Co25 합금과 비교하면, 회절피크의 회절각이 약간 저각도 쪽으로 이동되어 있고 그 폭이 다소 넓어진 특징이 보 인다. 이는 C의 함량이 0.032인 합금은 결정구조는 체심입방정 구조 를 갖지만, 상은 체임입방정 구조의 α-Fe(Co) 고용체 상이 아닌 다 른 상일 수 있음을 시사한다. 탄소의 함량이 0.032인 이 합금에 대한 조직관찰 및 열자기분석 결과, 이 합금이 체심입방정 구조의 마르텐 사이트 상임을 확인할 수 있었다. 그림 37은 C의 함량 y = 0, 0.032, 0.062인 합금의 조직을 보여주는 것으로서, y = 0.032인 합금과 y = 0.062인 합금은 체심입방 구조인 v = 0인 합금과는 달리 두 합금 모 두 전형적인 마르텐사이트 조직을 가지는 것을 알 수 있었다. y = 0.062인 합금이 시편 전 영역에 걸쳐 전형적인 렌즈형(lenticular) 마 르텐사이트를 만드는데 비해 v = 0.032인 합금은 미세한 lath형 마르 텐사이트 조직을 보이는 차이는 있지만 조직상으로는 두 합금 모두 마르텐사이트 상으로 구성됨을 알 수 있었다. 조직관찰을 통해서 v = 0.032인 합금과 v = 0.062인 합금이 체심입방정 구조 및 체심정방 정 구조의 마르텐사이트 상인 것을 알 수 있었는데, 이는 열자기분 석 결과에서도 확인할 수 있었다.



Fig. 35. XRD spectrum of the $(Fe_{100-x}Co_x)_{0.938}C_{0.062}(x = (a)2.5, (b)5, (c)15)$ alloys with different Co content.



Fig. 36. XRD spectrum of the $(Fe_{97.5}Co_{2.5})_{1-y}C_y(y = (a)0, (b)0.032, (c)0.062)$ alloys with different carbon content.



Fig. 37. Microstructure of $(Fe_{97.5}Co_{2.5})_{1-y}C_y$ (y = (a)0, (b)0.032, (c)0.062) alloys with different carbon content.

그림 38은 (Feg7.5Co2.5)1-vCv 합금에서 Co의 함량을 2.5로 고정하고 C의 함량을 변화시킨 합금에 대한 열자기분석 결과이다. C를 포함하 지 않는 Feg75Co25 합금은 큐리온도가 807 ℃인 상으로 확인되고 있 으며, C의 함량이 y = 0.032 및 y = 0.062인 합금은 C를 포함하지 않는 합금의 큐리온도보다 상당히 낮은 730 ℃ 부근의 유사한 큐리 온도를 갖는 상으로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. C를 포함하 지 않고 800 ℃ 이상의 큐리온도를 갖는 합금은 체심입방정 구조의 α-Fe(Co) 상, 730 ℃ 부근의 큐리온도를 갖는 탄소의 함량 v = 0.032 및 y = 0.062인 합금은 둘 다 마르텐사이트 상이며, C의 함량 y = 0.032인 합금은 체심입방구조, y = 0.062인 합금은 체심정방정 구조의 상임을 확인해주고 있다. 체심입방구조의 마르텐사이트는 Fe-Ni, Fe-Ni-Co 합금 등에서도 흔히 나타나는 것으로 보고되어 있 다[57-59]. 탄소의 함량이 비교적 높은 v = 0.062인 합금에서 체심정 방정 구조의 마르텐사이트가 만들어지는 것은, Fe-Co 합금에 포함되 어 있는 C가 고온 균질화 처리 시 면심입방격자의 8면체형 격자간 위치에 존재하다가 급냉으로 인한 압축이 작용하고 C의 확산이 일 어날 수 있는 시간이 주어지지 않아 대부분의 C는 그 위치 그대로 유지되어 상온에서 체심입방정의 c축 방향으로 변형을 일으켜 체심 정방정 구조를 만드는 것으로 이해할 수 있다. 본 연구에서 합성된 체심정방정 구조 단일상 $(Fe_{97.5}Co_{2.5})_{0.938}C_{0.062}$ 합금의 정방성 (tetragonality, c/a)은 1.05 정도로 확인되었다. 표 2에는 여러 조성의 합금시료들에 대한 결정학적 특징 및 상의 구성을 정리하였다. (Fe100-xCox)1-vCv 합금에 대한 결정구조 및 상구성에 대한 조사결과 로부터, 용해, 응고, 열처리 등과 같은 기존의 합금제조 및 가공 기 술을 이용해서 합금상을 합성할 때 체심정방정 구조의 단일상을 얻 을 수 있는 조성은 크게 제한되어, Co의 함량 x = 2.5, C의 함량 v = 0.062로 제한된 조성에서 체심정방정 구조의 단일상 합금이 얻어 짐을 알 수 있다. 그림 39는 열탈자(thermal demagnetised) 상태에 있는 (Feg7.5Co2.5)1-vCv 시료들에 대하여 상온에서 측정한 초기자화곡 선 및 자기이력곡선이며, 표 3에는 이들 합금의 자기적 특성을 정리 하였다. C의 함량이 다른 합금들의 자기적 특성을 측정한 결과에서 흥미로운 것은 세 합금의 초기자화곡선에서 자화가 포화에 접근할 때 곡선의 기울기가 C의 함량에 따라 차이가 있다는 점이다. C의 함 량 y = 0.032 및 y = 0.062인 체심입방정 및 체심정방정 구조 합금 의 경우가 C를 포함하지 않는 체심입방정 합금에 비하여 포화 접근 시 dM/dH, 즉 자화율(susceptability)이 낮다. 포화 접근시 자화율이 서로 다르다는 것은 세 합금들의 결정자기이방성이 차이가 있음을 의미한다. 이들 3 합금들의 결정자기이방성 상수를 실험적으로 구하 였다.



Fig. 38. TMA results of $(Fe_{97.5}Co_{2.5})_{1-y}C_y$ (y = (a)0, (b)0.032, (c)0.062) alloys with different carbon content.



Table 2. Phase and crystal structure of $(Fe_{100-x}Co_x)_{1-y}C_y$ alloys.

	(Fe100-xCox) _{1-y} C _y	Dhasa	Ctraucture		Lattice parameter		ala
x	у /	wt% of C	Phase	Structure	а	b	c	- c/a
2.5	0	0	α-Fe(CO)	BCC	2.8661	2.8661	2,8661	
	0.032	0.7	Martensite	BCC	2.87016	2.87016	2.87016	1.00
	0.062	1.4	Martensite	BCT	2.852	2.852	3.012	1.05
5	0.062	1.4	Martensite	BCT	2.835473	2.835473	2,983000	1.05
	\		a-Fe(Co)	BCC	2.873079	2.873079	2.873079	
15	0.062	1.4	a-Fe(Co)	BCC	2.868797	2.868797	2.868797	
50	0.044		α-Fe(Co)	BCC	2.857943	2.857943	2.857943	
		1	E M	CH	21	ul		



Fig. 39. (A) Hysteresis loops and (B) initial curves of the $(Fe_{97.5}Co_{2.5})_{1-y}C_y$ (y = (a)0, (b)0.032, (c)0.062) alloys with different carbon content.

ATIONAL

Table 3. Saturation magnetization and intrinsic coercivity of the $(Fe_{97.5}Co_{2.5})_{1-y}C_y$ alloys with different carbon content.

Comp	osition		Saturation	Coercivity	
X	У	wt% C	(T)	(kA/m)	
$(Fe_{97,5}Co_{2,5})_{1-y}C_{y}$	0	0	2.00	11	
10.	0.032	0.7	2,10	8	
1	0.062	1.4	2.03	9.7	
	3	7 CH	01 1		

장자성체 덩치재료의 결정자기이방성 상수는 포화접근법을 이용하 여 구할 수 있다[56]. 다결정 강자성체에 충분히 높은 자장이 가해지 면 자벽의 이동이 완료되고 자화의 방향도 가해진 외부자장과 평행 에 가까워지게 된다. 초기자화곡선 상에서 자화가 포화에 접근할 때 자장의 증가에 따른 자화의 증가는 실험적으로 아래 식 (11)과 같이 주어진다.

$$M = M_s \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} - \dots\right) + \chi_0 H$$
(11)

a/H는 결정 내 응력에 의해 결정되는 항이다. 이식을 자장 H에 대해서 미분하면 아래의 식 (12)가 된다.

$$\frac{dM}{dH} = M_s \left(\frac{a}{H^2} + \frac{2b}{H^3} + \dots\right) + \chi_0$$

(12)

식 (12)에서 고자장 영역에서 자화가 포화에 접근할 때 dM/dH : 1/H³ 관계는 직선이 되며 그 기울기가 2b가 됨을 의미한다. 결정의 배향이 완전히 흐트러져 있는 다결정 강자성체의 경우 b는 강자성체 의결정자기이방성 상수 K_1 과의 사이에 아래 식 (13)과의 관계가 존 재하는 것으로 알려져 있다. 이로부터 실험적으로 강자성체의 결정 자기이방성 상수 K_1 을 구할 수 있다.

$$b = 0.0762 \frac{K_1^2}{M_s^2}$$

그림 40은 (Fe97.5Co2.5)1-vCv 합금의 초기자화곡선 상의 자화가 포화 에 접근하는 자장범위에서 포화접근법을 이용하여 K1 을 구하기 위 한 dM/dH와 1/H³ 관계를 나타낸 것이다. K₁ 을 구하기 위한 초기자 화곡선 상에서 자화가 포화에 접근하는 자장범위는 다음과 같이 정 의하였다. 낮은 자장 범위에서 자화가 직선적으로 증가하는 구역은 주로 자벽의 이동에 의하여 자화가 증가하는 구역에 해당하며, 이 이후 자화의 증가는 주로 자화의 회전에 의해 일어나며 자장의 증가 에 따라 자화는 포화에 접근해 간다. 따라서 K1 을 구하기 위한 자 화의 포화접근 자장범위는 초기자화곡선 상에서 자화가 포화에 접근 해 갈 때 dM/dH와 1/H³ 관계에서 직선성을 잘 보이는 영역으로 선 택하였으며, 해당 자장범위를 그림 39에서 점선의 사각형으로 표시 하였다. 그림 40에서처럼 자화가 포화에 접근하는 자장범위에서 dM/dH와 1/H³ 의 직선관계가 얻어지는데, 이 직선들의 기울기로부 터 각 합금의 결정자기이방성 상수, K₁ 을 구하여 그 값을 표 4에 정리하였다. 체심정방정 구조의 단일상 (Fegr.5Co2.5)0.938C0.062 합금의 K₁ 값은 1.5 x 10⁵ J/m³로서, 탄소를 포함하지 않는 체심입방정 구조 의 Fe_{97.5}Co_{2.5} 합금의 K₁ 값 5.9 x 10⁴ J/m³ 에 비하면 2.5 배, 체심입 방정 구조의 (Fegr.5Co2.5)0.938C0.062 합금의 K1 값 7.8 x 10⁴ J/m³에 비 하면 1.9배, 순수 철[60]에 비하면 3.1배 정도 높은 값을 갖는다. 제 일원리 계산에 의하면 정방정 구조의 Fe-Co 합금이 높은 K₁ 값을

(13)

가질 수 있는 것으로 예측되지만[24-26], 본 연구에서 기존의 합금제 조 및 가공 기술을 이용하여 합성 한 체심정방정 구조 합금의 정방 성이 1.05로서 그다지 높지 않아 그 K_1 값의 향상에도 제한이 있음 을 확인할 수 있었다.





Fig. 40. dM/dH vs $1/H^3$ plots according to the law of approach to saturation for calculating K_1 values of the $(Fe_{97.5}Co_{2.5})_{1-y}C_y$ (y = (a)0, (b)0.032, (c)0.062) alloys with different carbon content.

Table 4. Measured magnetocrystalline anisotropy constant of the $(Fe_{97.5}Co_{2.5})_{1-y}C_y$ alloys with different carbon content.

Co Co	mposition		$(M_1 \setminus K_1)$
2	У	wt% of C	(J/m ³)
$(Fe_{97,5}Co_{2,5})_{1-y}C_{y}$	0	0	5.9 × 10 ⁴
	0.032	0.7	7.8×10^{4}
1 h	0.062	1.4	1.5 × 10 ⁴
Fe			4.8×10^{4}

5.2.2 Fe-Co-B계 합금의 보자력

그림 41(a)는 감압주조(suction-cast) 직후 화학양론적 조성 (Fe_{0.675}Co_{0.3}Re_{0.025})₂B 및 1.5 at% B이 과잉된 조성(B_o 및 B_{ex})의 Fe-Co-B계 합금의 TMA 분석 결과를 보여준다. TMA 분석 결과, Bo 및 Bex 두합금 모두 145 ℃ 및 600 ℃에서 자기전이를 확인하였 다. 이 두상의 큐리온도는 (Fe,Co)B 및 (Fe,Co)2B계 상으로 확인되 었다(표 5). 또한, XRD 분석결과에서 보는바와 같이 감압주조 직후 B₀ 및 Bex 합금에서 (Fe,Co)B 및 (Fe,Co)₂B계 상이 존재하였다(그림 41(b)). 감압주조 직후 기계적으로 밀링 한 Bo 및 Bex 합금의 상변화 를 밀링시간에 따라 XRD 및 TMA로 분석하였다. 그림 42는 여러 시간으로 밀링 한 직후 B。 합금의 상변화를 나타낸 XRD 결과이다. 3시간 밀링 한 B,합금에서 비정질상이 형성되기 시작하였으며, (Fe,Co)B 및 (Fe,Co)2B계 상 또한 존재하였다. 밀링시간이 길어짐에 따라 (Fe,Co)B계 상은 사라지고, 12시간 이상 밀링 한 Bo 합금의 상 구성은 (Fe,Co)2B계 상 및 비정질상의 혼합물로 변하였다. 밀링 한 직후 B。 합금의 XRD 패턴에서는 비정질의 유무가 뚜렷이 나타나지 않았다. 그러나, TMA 결과에서는 비정질의 유무가 뚜렷이 확인 되 었다(그림 43). 24시간 밀링한 직후 Bo 합금에 대해 급속 열자기분석 한 결과, 370 ℃ 및 600 ℃ 부근에서 자기전이를 확인하였으며 Fe-Co-B 비정질 및 (Fe,Co)2B계 상으로 확인되었다(표 5). 500 ℃ 부근에 발생된 범프(bump)는 (Fe,Co)₂B계 상에 대한 Hopkinson 효 과 때문에 나타난 것으로 판단되었다[61]. 12시간 이상 밀링 한 B. 합금에서 (Fe,Co)₂B계 상의 회절 피크는 상당히 넓어졌다. 이는 (Fe,Co)₂B계 결정상이 매우 미세하다는 것을 나타내었다. 12시간 밀 링한 직후의 B_o 합금을 TEM으로 미세구조를 관찰한 결과 약 10 nm 인 것으로 확인되었다(그림 44). B_o 합금과 같이 B_{ex} 합금 또한 각 각의 밀링 시간 직후 그 상변화를 XRD 및 TMA로 분석하였으 며, B_o 합금과 같이 B_{ex} 합금의 상변화를 표 6에 나타내었다. 3시간 밀링한 직후 B_o 합금은 (Fe,Co)B계 상, (Fe,Co)₂B계 상 및 비정질상 이 존재하였고, B_{ex} 합금은 (Fe,Co)B계 상외에 (Fe,Co)₂B계 상 및 비 정질상만 존재하였다. 이후 6시간 이상 밀링한 직후의 B_o 및 B_{ex} 합 금들은 모두 (Fe,Co)₂B계 상 및 비정질 상으로 존재하였다.





Fig. 41. (a) TMA tracings and (b) XRD patterns of the stoichiometric $(Fe_{0.675}Co_{0.3}Re_{0.025})_2B$ and 1.5 at% boron-excess alloys in as-suction-cast state.

Table 5. Curie temperature of the phases relevant to Fe-Co-B alloy.

phase	T _c (°C)	ref.
FeB	~150	[62]
Fe ₂ B	~665	[62],[63]
Fe₃B	513	[64]
Fe-Co-B amorphous	370 – 420	[65]
SC IN	7 CH 24	III



Fig. 42. XRD patterns of the $(Fe_{0.675}Co_{0.3}Re_{0.025})_2B$ alloy in as-milled condition after milling for different periods.



Fig. 43. swift TMA tracings of the $(Fe_{0.675}Co_{0.3}Re_{0.025})_2B$ alloy in as-milled condition(24h).



Fig. 44. TEM photo showing microstructure of the $(Fe_{0.675}Co_{0.3}Re_{0.025})_2B$ alloy in as-milled state(12h). Solid and dotted circles represent the typical regions of crystallite and amorphous, respectively.

Table 6. Phase evolution in the as-milled stoichiometric $(Fe_{0.675}Co_{0.3}Re_{0.025})_2B$ and 1.5 at% boron-excess alloys according to milling time.

milling time (hr)	Bo		B _{ex}	
5	1:1	2:1		2:1
3	AMP		AMP	13
		2:1		2:1
20	AMP		AMP	
12		2:1	-/-	2:1
1Z	AMP	1	AMP	/
24	G	2:1	21	2:1
24	AMP		AMP	

각 각의 시간에 대하여 밀링한 B₀ 및 Bex 합금을 890 ℃로 급속 가 열 한 후 유지시간 없이 급냉하였다. 이 합금에 대한 상구조는 XRD 및 TMA에 의해 분석되었으며, 그 결과를 그림 45 및 그림 46에 나 타내었다. 그림 45에서 볼 수 있듯이, 3 - 12 시간 밀링 후 열처리 한 B_o 합금은 (Fe,Co)B계 상, (Fe,Co)₂B계 상 및 비정질상이 포함된 여러상이 존재하였다. 반면에 24시간 밀링 후 열처리한 Bo 합금은 (Fe,Co)₂B계 단일상으로 결정화 되었다. 각 시간에 대하여 밀링 후 열처리한 Bex 합금에 대한 상구조는 Bo 합금의 상구조와 다른 결과 를 보였다. 표 7에서 확인할 수 있듯이 Bex 합금은 밀링시간에 상관 없이 (Fe,Co)B계 상 및 (Fe,Co)2B계 상으로 존재하였다. XRD 결과 에서 (Fe,Co)B계 상 및 (Fe,Co)2B계 상의 피크가 중첩되고 가깝게 위치하고 있기 때문에 XRD 결과로만 상분석을 하는 것은 신뢰하기 에 어려움이 있었다. 따라서, 더욱 신뢰있는 결과를 도출하기 위해서 XRD 와 TMA 를 조합하여 상분석을 진행하였다. 표 5에서 볼 수 있듯이 (Fe,Co)B계 상 및 (Fe,Co)2B계 상의 큐리온도는 확실히 구별 할 수 있을 정도로 차이가 있었다. 24시간 밀링한 후 짧은 시간 열 처리한 B。및 B_{ex} 합금을 TMA로 분석한 결과 B。합금은 (Fe,Co)₂B 계 단일상으로 확인되었고 Bex 합금은 (Fe,Co)B계 상 및 (Fe,Co)2B 계 상으로 확인되었다.

그림 47은 각 각의 시간에 대하여 밀링한 후 짧은 시간 열처리한 B_o 및 B_{ex} 합금의 보자력을 나타냈으며, 또한 밀링 한 직후 상태에 서의 합금의 보자력을 나타내었다. B_o 및 B_{ex} 합금의 보자력은 열처 리에 의해 향상되었으며 밀링 시간이 증가함에 따라 증가하는 것으

- 99 -
로 나타났다. 열처리한 합금의 향상된 보자력은 (Fe,Co)₂B계 경자성 상이 결정화되었을 것으로 예상되었다. 짧은 시간 밀링 한 합금의 낮은 보자력은 더 많은 연자성상의 존재 때문일 것으로 생각되었다. 24시간 밀링한 후 열처리한 B_o 와 B_{ex} 합금은 각각 1.0 kOe 와 0.9 kOe 의 유사한 보자력을 보였다(B_o는 15 분 동안 890 ℃, Bex 합금 은 15 분 동안 840 ℃에서 어닐링). 그러나, 단일 (Fe,Co)₂B계 경자 성상으로 구성된 B_o 합금의 보자력은 여전히 이방성 자계(약 16 kOe)에 비해 훨씬 낮았다[32]. 이 합금의 더 높은 보자력을 위해서는 미세 구조를 잘 발달시킬수 있는 최적화 단계가 필요할 것으로 생각 된다. 그림 48은 24 시간 밀링 후 890 ℃에서 열처리한 B_o 및 B_{ex} 합금의 감자곡선을 나타내었다. 두 개의 합금은 유사한 감자곡선을 보여주며, 1사분면에서 B_o 합금의 잔류자화는 B_{ex} 합금의 잔류자화 보다 약간 더 높은 값을 보인다. 이는 B_{ex} 합금에서 B의 함량이 더 높기 때문인 것으로 생각되어진다.

व पा थ म

S



Fig. 45. XRD patterns of the stoichiometric $(Fe_{0.675}Co_{0.3}Re_{0.025})_2B$ alloy milled for different periods and then briefly annealed at 890 °C.

Table 7. Phase constitution in the stoichiometric $(Fe_{0.675}Co_{0.3}Re_{0.025})_2B$ and 1.5 at% boron-excess alloys milled for different periods and then briefly annealed at 890 °C.

milling time (hr)	Bo		B _{ex}	
3	1:1 AMP	2:1	1:1	2:1
6	1:1 AMP	2:1	1:1	2:1
12	AMP	2:1	1:1	2:1
24	2	2:1	1:1	2:1



Fig. 46. Swift TMA tracings of the stoichiometric $(Fe_{0.675}Co_{0.3}Re_{0.025})_2B$ and 1.5 at% boron-excess alloys milled for 24 h and then briefly annealed at 890 °C.



Fig. 47. Coercivity of the stoichiometric $(Fe_{0.675}Co_{0.3}Re_{0.025})_2B$ and 1.5 at% boron-excess alloys milled for different periods (a) in as-milled condition and (b) after brief annealing at 890 °C.



Fig. 48. Demagnetization curves of the stoichiometric $(Fe_{0.675}Co_{0.3}Re_{0.025})_2B$ and 1.5 at% boron-excess alloys milled for 24 h and then briefly annealed at 890 °C.

5.3 요약

(Fe_{100-x}Co_x)_{1-y}C_y 합금을 합금 제조에 흔히 이용되는 용해, 응고, 열처리 등 기존의 가공 공정을 이용하여 덩치 형태의 체심정방정 구 조의 합금상으로 합성할 때 체심정방정 구조의 단일상 합금이 얻어 지는 조성 범위는 Co의 함량 x = 2.5, C의 함량 y = 0.062인 (Fe_{97.5}Co_{2.5})_{0.938}C_{0.062}로 크게 제한된다. 합성된 체심정방정 구조의 단 일상 (Fe_{97.5}Co_{2.5})_{0.938}C_{0.062} 합금의 정방성(c/a)은 1.05 였으며, 이 합금 의 K₁값은 순수 철의 K₁값에 비하면 3.1배 정도 높은 1.5 × 10⁵ J/m³ 였다.

감압주조(suction cast)와 기계적 밀링(mechanical milling)의 조합 에 의해 화학양론적 (Fe_{0.675}Co_{0.3}Re_{0.025})₂B 조성으로부터 다소 쉽게 (Fe,Co)₂B계 단일상 재료를 제조 하였다. 화학양론적 (Fe_{0.675}Co_{0.3}Re_{0.025})₂B 및 1.5 at% B 과잉 조성을 갖는 (Fe,Co)₂B계 합 금 모두 밀링직후에는 (Fe,Co)₂B계상 과 비정질상이 혼합된 상 구조 를 보였다. 그러나, 이들 밀링한 합금은 열처리 후에는 서로 다른 상 구조를 보였다. 화학양론적 (Fe_{0.675}Co_{0.3}Re_{0.025})₂B 조성의 합금은 (Fe,Co)₂B계 단일상으로 구성되는 반면, 1.5 at% B 과잉 조성의 합 금은 (Fe,Co)₂B계 와 (Fe,Co)B계 상으로 이루어진 2 상 혼합물로 구 성되었다. 밀링후 열처리한 화학양론적 (Fe_{0.675}Co_{0.3}Re_{0.025})₂B 및 1.5 at% B 과잉 합금은 약 1.0 kOe의 유사한 보자력을 보였다.

제 6 장 결 론

본 연구에서는 전기영동코팅법(EPD)을 이용하여 중희토류염(DyF₃) 결정립계 확산에 의한 Nd-Fe-B계 영구자석용 분말의 보자력 향상 을 실현하였다. 또한, 고온변형(die-upset)공정을 이용하여 고온변형 자석을 제조하였으며 중희토류염(DyF₃) 및 공정형 혼합염(DyF₃ + LiF) 첨가에 의한 Nd-Fe-B계 영구자석의 전기 비저항 및 보자력을 향상시켰다. 마지막으로 중희토류염을 사용하지 않는 Fe-Co합금에 C 및 B을 첨가하여 영구자석 재료로서 보자력 향상의 실현가능성을 조사하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

 기존의 딥-코팅(dip-coating)과 비교하여 전기영동코팅(EPD)은 Nd-Fe-B계 분말에 DyF₃ 입자를 더 균일하고 접착력이 강하게 코팅 할 수 있는 코팅법이며, 이 코팅법은 Dy 원자의 더 균일한 확산을 유도하였다. 딥-코팅과 비교하여 전기영동코팅으로 DyF₃를 코팅한 후 확산 열처리한 Nd-Fe-B계 분말은 더 향상된 보자력을 보였으며, 전반적인 자기적 특성도 우수하였다.

2. 공정형 혼합염(DyF₃-LiF)을 첨가하여 제조한 고온변형자석의 전 기비저항은 염을 첨가하지 않고 제조한 고온변형자석의 전기비저항 에 비해 약 2.5배 향상되었다. 공정형 혼합염(DyF₃-LiF)은 고온변형 공정온도보다 낮은 약 700 ℃의 용융온도를 가지기 때문에, 그 혼합 염은 고온변형 동안 쉽게 용융되어 플레이크 사이의 계면에 균일하 고 연속적으로 분포되었다. 이는 공정형 혼합염(DyF₃-LiF)을 첨가한 고온변형자석의 전기비저항 향상에 기여하였다. 단일 중희토류염 (DyF₃) 및 공정형 혼합염(DyF₃-LiF) 첨가에 의해 고온변형자석의 보자력 또한 향상되었다. 이는 Dy 원자의 확산에 의해 플레이크 표 면에서 Nd₂Fe₁₄B계 결정립의 일부 Nd 원자가 첨가된 혼합염의 Dy 원자와 치환되어 (Nd,Dy)₂Fe₁₄B계 쉘을 형성함으로서 이방성자장의 향상을 야기시켰기 때문인 것으로 판단되었다.

3. (Fe_{100-x}Co_x)_{1-y}C_y 합금을 합금 제조에 흔히 이용되는 용해, 응고, 열처리 등 기존의 가공 공정을 이용하여 덩치 형태의 체심정방정 구 조의 합금상으로 합성할 때 체심정방정 구조의 단일상 합금이 얻어 지는 조성 범위는 Co의 함량 x = 2.5, C의 함량 y = 0.062인 (Fe_{97.5}Co_{2.5})_{0.938}C_{0.062}로 크게 제한되었다. 합성된 체심정방정 구조의 단일상 (Fe_{97.5}Co_{2.5})_{0.938}C_{0.062} 합금의 정방성(c/a)은 1.05 였으며, 이 합 금의 K₁값은 순수 철의 K₁값에 비하면 3.1배 높은 1.5 × 10⁵ J/m³였 다.

4. 감압주조(suction cast) 와 기계적 밀링(mechanical milling)의 조 합에 의해 화학양론적 (Fe_{0.675}Co_{0.3}Re_{0.025})₂B 조성으로부터도 (Fe,Co)₂B계 단일상 재료를 제조할 수 있었다. 화학양론적 (Fe_{0.675}Co_{0.3}Re_{0.025})₂B 및 1.5 at% B 과잉 조성을 갖는 (Fe,Co)₂B계 합 금 모두 밀링직후에는 (Fe,Co)₂B계상 과 비정질상이 혼합된 상 구조 를 보였다. 그러나, 이들 밀링한 합금은 열처리 후에는 서로 다른 상 구조를 보였다. 화학양론적 (Fe_{0.675}Co_{0.3}Re_{0.025})₂B 조성의 합금은 (Fe,Co)₂B계 단일상으로 구성되는 반면, 1.5 at% B 과잉 조성의 합 금은 (Fe,Co)₂B계 와 (Fe,Co)B계 상으로 이루어진 2 상 혼합물로 구성되었다. 밀링 후 열처리한 화학양론적 (Fe_{0.675}Co_{0.3}Re_{0.025})₂B 및 1.5 at% B 과잉 합금은 약 1.0 kOe의 유사한 보자력을 보였다.



[참고문헌]

1. O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Bruck, C. H. Chen, S. G. Sankar, and J. P. Liu, Adv. Mater. 23, 821 (2011).

2. S. Sugimoto, J. Phys. D: Appl. Phys. 44, 064001 (2011).

3. D. Brown, B. Ma, and Z. Chen, J. Magn. Magn. Mater., 248, 432 (2002).

4. M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, and Y. Matsuura, J. Appl. Phys., 55, 2083 (1984).

5. W. Li, T. Ohkubo, K. Hono, T. Nishiuchi, and S. Hirosawa, Appl. Phys. Lett., 93, 052505 (2008).

6. H. Nakamura, K. Hirota, M. Shimao, T. Minowa, and M. Honshima, IEEE Trans. Magn. 41, 3844 (2005).

7. K. Hirota, H. Nakamura, T. Minowa, and M. Honshima, IEEE Trans. Magn. 42, 2909 (2006).

8. J. Y. Kim, H. W. Kwon, J. G. Lee, and J. H. Yu, IEEE Trans. Magn. 51, 2104404 (2015).

9. J. Y. Kim, H. W. Kwon, J. G. Lee, and J. H. Yu, IEEE Trans. Magn. 52, 2100904 (2016).

10. K. M. Kim, J. Y. Kim, H. W. Kwon, D. H. Kim, J. G. Lee, and J. H. Yu, AIP Adv. 7, 056232 (2017).

11. J. F. Herbst, Rev. Mod. Phys. 63, 819 (1991).

12. G. Yan, P. J. McGuiness, J. P. G. Farr, and I. R. Harris, J.

Alloys Compd. 491, L20 (2010).

13. J. R. Hendershot, Jr. and T. J. E. Miller, Design of Brushless Permanent Magnet Motors, Oxford, U.K., Magna Physics (1994).

14. Z. Q. Zhu, K. Ng, N. Schofield, and D. Howe, Proc. Inst. Elect. Eng.-Elect. Power Appl. 151, 641 (2004).

15. D. Ishak, Z. Q. Zhu, and D. Howe, IEEE Trans. Magn 41, 2462 (2005).

16. Y. Amara, J. Wang, and D. Howe, IEEE Trans. Energy Convers. 20, 761 (2005).

17. B. Velicky, S. Kirkpatrick, and H. Ehrenreich, Phys. Rev., vol. 175, 747, (1968).

18. R. J. Elliott, J. A. Krumhansl, and P. L. Leath, Rev. Mod. Phys., vol. 46, pp. 465–543, (1974).

19. M. Weinert, R. E. Watson, and J. W. Davenport, Phys. Rev.B, vol. 32, pp. 2115–2119, (1985).

20. G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly, and M. F. H. Schuurmans, Phys. Rev. B,vol. 41, PP. 11919–11937, (1990).

21. Peter E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B, vol. 49, pp. 16223–16233, (1994).

22. J. M. Wills, O. Eriksson, M. Alouani, and D. L. Price, Electronic Structure and Physical Properties of Solids: The Uses of the LMTO Method, Springer-Verlag, Berlin, pp. 148-167, (2000). 23. T. Burkert, O. Eriksson, P. James, S. I. Simak, B. Johansson, and L. Nordström, Phys. Rev. B, vol. 69, 104426, (2004).

24. T.Burkert, L. Nordstrom, O. Erikssonm, and O. Heinonen, Phys. Rev. Lett., vol. 93, 027203, (2004).

25. C. Neise, S. Schonecker, M. Richterm, K. Koepernik, and H. Eschrig, Phys. Status Solidi B, vol. 248, pp. 2398–2403, (2011).

26. Y. Kota, and A. Sakuma, Appl. Phys. Express, vol. 5, 113002, (2012).

27. A. Iga, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 9, 415, (1970).

28. W. Coene, F. Hakkens, R. Coehoorn, D. B. de Mooij, C. de Waard, J. Fidler, R. Grössinger, J. Magn. Magn. Mater., vol. 96, pp. 189–196, (1991).

 C. Andersson, B. Sanyal, O. Eriksson, L. Nordström, O. Karis,
 D. Arvanitis, T. Konishi, E. Holub-Krappe, and J. H. Dunn, Phys. Rev. Lett., vol. 99, 177207, (2007).

S. Bhandary, O. Grånäs, L. Szunyogh, B. Sanyal, L. Nordström, and O. Eriksson, Phys. Rev. B, vol. 84, 092401, (2011).
 M. D. Kuz'min, K. P. Skokov, H. Jian, I. Radulovand O. Gutfleisch, J. Phys.: Condens. Matter, vol. 26,064205, (2014).

32. A. Edström, M. Werwiński, D. Iuşan, J. Rusz, O. Eriksson, K. P. Skokov, I. A. Radulov, S. Ener, M. D. Kuz'min, J. Hong, M. Fries, D. Yu. Karpenkov, O. Gutfleisch, P. Toson, and J. Fidler, Phys. Rev. B, vol. 92, 174413, (2015).

33. S. Hirosawa, J. Magn. Soc. Jpn., 39, 85-95 (2015).

34. J.M.D. Coey, Scripta Mater., 67, 524, (2012)

35. T. Hidaka, C. Ishizaka, and M. Hosono, Proc. Of 21st International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets and Their Applications, Bled, Slovenia, pp. 100 (2010).

36. T. Akiya, J. Liu, H.Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hioki, A. Hattori, and K. Hono, Scripta Mater., 81, 48 (2014).

37. W. F. Li, T. Ohkubo, K. Hono, M. Sagawa, J. Magn. Magn. Mater., 321, 1100 (2009).

K. Kobayashi, K. Urushibata, Y. Une, and M. Sagawa, J. Japan Inst. Met., 76, 27 (2012).

39. K. Kobayashi, K. Urushibata, Y. Une, and M. Sagawa, J. Appl. Phys. 118, 163910 (2013).

40. H. Kronmüller: Phys. Stat. Sol. (b) 144 (1987) 385-396.

41. H. Kronmüller and M. Fähnle: Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solid, Cambridge Univ. Press (2003), pp. 115-117.

42. T. Kim, S. Lee, D. Kim, and T. Jang, Met. Mater. Int., 17, 329, (2011).

43. H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, and K. Hono, Acta Mater., 61, 1982 (2013).

44. W. Liu, H. Sun, X. F. Yi, X. Liu, D. Zhang, M. Yue, and J. Zhang, J. Alloy. Compd., 501, 67 (2010).

45. W. Li, H. H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, N. Hase, and K. Hono, Acta Mater., 59, 3061 (2011).

46. K. Hono, and H. Sepehri-Amin, Scr. Mater., 67, 530 (2012).

47. Y. Murakami, T. Tanigaki, T. T. Sasaki, T. Takeno, H. S. Park, T. Matsuda, T. Ohkubo, K. Hono, D. Shindo, Acta Mater., 71, 370 (2014)

48. T. Kohashi, K. Motai, T. Nishiuchi, and S. Hirosawa, Appl. Phys. Lett., 104, 232408 (2014).

49. T. Nakamura, A. Yasui, Y Kotani, T. Fukagawa, T. Nishiuchi,H. Iwai, T. Akiya, T. Ohkubo, Y. Gohda, K. Hono, and S. Hirosawa, Appl. Phys. Lett., 105, 202404 (2014).

50. M. Marinescu, A. M. Gabay, J. F. Liu, and G. C. Hadjipanayis, J. Appl. Phys. 105, 07A711 - 1 (2009).

51. Simon Sawatzki, Imants Dirba, Ludwig Schultz, and Oliver Gutfleisch, J. Appl. Phys., 114, 133902 (2013).

52. L. Zheng, D. Zheng, H. Xin, W. Li, M. Zhu, H. Feng, and W. Sun, IEEE Trans. Magn 50, 2103404 - 1 (2014).

53. P. P. Fedorov, Russian J. Inorg. Chem. 44, 1703 (1999).

54. D. K. Schroeder, Semiconductor Material and Device Characterization, Wiley (1990).

55. D. L. Perry, Handbook of Inorganic Compounds, Second Edition, CRC Press (2016), p. 161.

56. S. Chikazumi, Physics of Ferromagnetism, Second Edition,

Oxford (1997) pp. 503–508.

57. U. Sari, E. Guler, T. Kirindi, and M. Dikici, J. Phys. Chem. Solids 70, 1226 (2009).

58. M. Umemoto, E. Yoshitake, and I. Tamura, J. Mater. Sci. 18, 2893 (1983).

59. S. Morito, H. Tanka, R. Konishi, and T. Furuhara, Acta Mater. 51, 1789 (2003).

60. B. D. Cullity and C. D. Graham, Introduction to Magnetic Materials, John Wiley & Sons (2005).

61. S. Chikazumi, Physics of Ferromagnetism, 2nd ed., New York: Oxford Univ. Press (1997), p. 486.

62. L. Takacs, M. C. Cadeville, and I. Vincze, J. Phys. F: Metal Phys., 5, pp. 800–811, (1975).

63. H. Jian, K. P. Skokov, M. D. Kuz'min, I. Radulov, and O. Gutfleisch, IEEE Trans. Magn., 50, 2104504, (2014).

64. R. Coehoorn, D. B. De Mooij, and C. De Waard, J. Magn. Magn. Mater., 80, pp. 101–104, (1989).

65. R. S. Sundar, and S. C. Deevi, Int. Mater. Rev., 50, pp. 157–192, (2005).

[부록]

Published papers

1. H. S. Kim, S. Y. Jeong, K. M. Kim, H. W. Kwon, Magnetic Field Dependence of the Activation Volume for Sr-ferrite Particles, J. Kor. Magn. Soc., 26(6), 196–200 (2016).

2. H. S. Kim, S. Y. Jeong, K. M. Kim, H. W. Kwon, Influences of Magnetization Reversal and Magnetic Interaction on Coercivity of Sr-Ferrite Particles with Different Sizes, J. Kor. Magn. Soc., 27(1), 23-29 (2017).

3. K. M. Kim, J. Y. Kim, H. W. Kwon, D. H. Kim, J. G. Lee, and J. H. Yu, High electrical resistivity Nd–Fe–B die–upset magnet doped with eutectic DyF_3 – LiFsaltmixture, AIP ADVANCES 7, 056232 (2017).

4. K. M. Kim, H. W. Kwon, J. G. Lee and J. H. Yu, Synthesis and Magnetic Properties of Body-centered-tetragonal Fe-Co Alloy, J. Kor. Magn. Soc., 27(4), 1–6 (2017).

5. K. M. Kim, M. S. Kang, H. W. Kwon, J. G. Lee, and J. H. Yu, Feasibility study of electrophoresis deposition of DyF3 on Nd-Fe-B particles for coercivity enhancement, AIP ADVANCES 8, 056209 (2018). 6. K. M. Kim, H. W. Kwon, J. G. Lee and J. H. Yu, Coercivity and phase evolution in mechanically milled (FeCo)₂B-type hard magnetic alloy, IEEE Trans. Magn., 54(11), (2018).

7. K. M. Kim, M. S. Kang, H. W. Kwon, T. H. Kim, C. W. Yang, J. G. Lee and J. H. Yu, Study on microstructure and coercivity of thermally processed Nd-Fe-B-type HDDR material, J. Magn. Soc., 23(2), 274–279, (2018).

Presentations in conferences

1. J. Y. Kim, K. M. Kim, H. W. Kwon, J. G. Lee, and J. H. Yu, Coercivity enhancement by RF3-doping in hot-pressed and die-upset Nd-Fe-B-type magnet, 한국자기학회2015년도동계학술연 구발표회논문개요집, 대전, 호텔인터시티, (2015. 11. 25 - 11. 27), 179 (2015).

2. K. M. Kim, J. Y. Kim, H. W. Kwon, D. H. Kim, J. G. Lee and J. H. Yu, Study on electrical resistivity enhancement in die-upset Nd-Fe-B MAGNET BY ADDITION OF FLUORIDE SALT, 한국 자기학회2016 하계학술대회논문개요집, 부산해운대한화리조트, (2016. 5. 25 - 5. 27), 47 (2016).

3. K. M. Kim, J. Y. Kim, H. W. Kwon, Imran Khan, J. S, Hong,

J. G. Lee, J. H. Yu, First prinsiple calculation of rare-earth dopant partition and magnetic properties of RF₃-doped Nd-Fe-B die-upset magnet, Abstract book, The 4th International Conference of Asian Union of Magnetics Societies (IcAUMS2016), Tainan, Taiwan (Aug.1to5), p.B-204 (2016).

4. K. M. Kim, J. Y. Kim, H. W. Kwon, D. H. Kim, J. G. Lee and J. H. Yu, enhancing electrical resistivity of die–upset Nd–Fe–B magnet by addition of eutectic DyF_3 -LiF salt mixture, the 24th International Workshop on Rare–Earth and Future Permanent Magnets and their Applications (REPM2016), Abstract book, Darmstadt, Germany, (2016.8.28. - 2016.9.1.), p.242 (2016).

5. K. M. Kim, H. W. Kwon, D. H. Kim, J. G. Lee and J. H. Yu, HIGH electrical resistivity Nd-Fe-B die-upset magnet doped with eutectic DyF_3 - LiF salt mixture, 61^{st} Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Abstract book, New Orleans, USA, (2016.10.31. - 2016.11.4.), p.500 (2016).

6. 김경민, 권해웅, 이정구, 유지훈, 김태훈, 양철웅, 전기영동법으로 코팅한 DyF₃의 확산처리를 이용한 Nd-Fe-B 계 자성분말의 보자력 향상, 한국자기학회 2016 년도 동계학술연구발표회 논문개요집, 제주 도 라마다프라자 제주호텔, (2016. 11. 23. - 11. 25), p. 136 (2016).

7. 김경민, 권해웅, 이정구, 유지훈 (Fegr.5Co2.5)1-xCx 합금의 결정자기

이방성상수(K₁), 한국자기학회2017 하계 연구발표회 논문개요집, 한 화리조트 해운대티볼리, (2017. 5. 24. - 5. 26.), p. 117 (2017).

8. K. M. Kim, M. S. Kang, H. W. Kwon, J. G. Lee, J. H. Yu, Coercivity enhancement in Nd-Fe-B particles by electrophoresis deposition of DyF3 and diffusion treatment, Fall Conference of Korean Powder Metallurgy Institute, Abstract book, Jeju, (2017. 11. 2. - 11. 3.), p. 85, (2017).

9. K. M. Kim, M. S. Kang, H. W. Kwon, T. H. Kim, C. W. Yang, J. G. Lee, J. H. Yu, Study on Microstructure and Coercivity of Thermally Processed Nd-Fe-B-type HDDR Material, International Symposium on Magnetism and Magnetic Materials 2017, Gyeongju, (2017. 11. 29 - 12. 1.), p. 18, (2017).

A a ch or m

감사의 글

박사학위를 마치며, 학부때부터 시작하여 지금까지 학위를 잘 마무 리 할 수 있도록 지도해 주신 지도교수님인 권해웅 교수님께 감사하 다는 말씀을 드립니다. 그리고, 많은 도움 주신 정해용 교수님, 김부 안 교수님, 홍지상 교수님, 이정구 박사님, 재료과 모든 교수님들에 게도 감사드립니다.

그 외 항상 제 옆에서 묵묵히 도움을 줬던 실험실 후배 민석이, 재
영이, 친구같은 선배 영민선배, 화정이 누나, 조교 영석이, 영진이 재
료과 모든 선후배님들에게도 감사의 뜻을 전해드립니다.

마지막으로 오랜기간동안 큰 버팀목이 되어주신 부모님께도 감사의 인사를 드립니다.

모든 분들에게 감사드립니다.

2018 년 8 월

김경민 올림