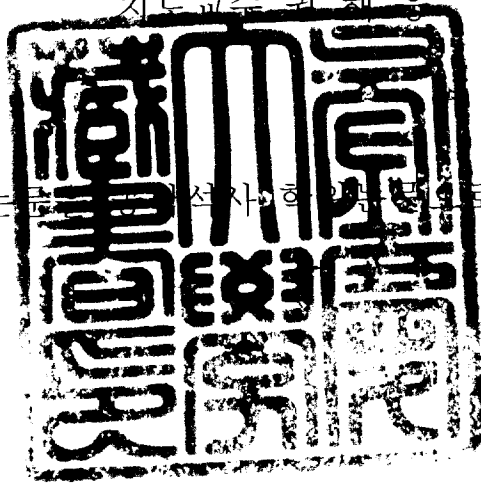


공학석사 학위논문

Nd-Fe-B계 합금의 이방성 HDDR
특성 및 자기적 특성에
관한 연구

지도교수 권 체 응

이 논문은 공학석사 학위논문으로 제출함



2005 年 2 月

부경대학교 대학원

재료공학과

김 정 환

김 정 환의 공학석사 학위논문을 인준함

2004 年 12 月 23 日

주 심 공학박사 정 해 용



위 원 공학박사 박 찬



위 원 공학박사 권 해 웅



목 차

Abstract	1
1. 서론	2
2. 기초이론	4
2-2-1 결정자기이방성	4
2-2-2 자구	6
2-2-3 자화의 과정	8
2-1-1 Nd-Fe-B계 합금의 HDDR 반응	9
2-1-2 자기적 이방성의 발생에 관한 보고	12
3. 실험방법	15
3-1 합금의 조성 및 제조	15
3-2 열 시차 분석(DTA)	17
3-3 열 압력 변화 분석(TPA)	19
3-4 X-선 회절 분석(X-ray Diffraction)	19
3-5 자기적 특성 평가(VSM)	21
4. 결과 및 고찰	22
4-1 제조한 합금의 미세조직	22
4-2 합금과 수소와의 반응성	24
4-3 HDDR 처리한 합금의 이방성 및 자기적 특성	28
4-3-1 Nd ₁₅ Fe ₇₇ B ₈ 합금	28
4-3-2 Nd _{12.6} Fe _{81.4} B ₆ 합금	32
4-3-3 Nd _{12.6} Fe _{68.7} B ₆ Co _{11.0} Ga _{1.0} Zr _{0.1} 합금	35
5. 결론	46
6. 참고문헌	47
7. 학술활동	49
8. 감사의 글	58

A study on magnetic characteristics of the anisotropic HDDR treated Nd-Fe-B-type alloy

Kim Jung-Hwan

School of Materials Science and Engineering,
Graduate School
Pukyong National University.

Abstract

The HDDR process, which transforms a coarse grained cast Nd-Fe-B-type material into a powder with fine grain structure is well known to be an effective method of producing highly coercive Nd-Fe-B-type magnetic powder. More interestingly, it is known that a controlled HDDR leads to an anisotropic powder, and in the controlled HDDR the hydrogen pressure in the disproportionation step is believed to play a key role in achieving an anisotropic nature in the HDDR treated powder. In the present study, the Nd-Fe-B alloy was HDDR-treated with various conditions. In particular, the effect of hydrogen pressure on the anisotropic nature and magnetic properties was investigated. The results obtained from the present study are summarised as follows.

1. The study on the hydrogen disproportionation of the $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{81.4}\text{B}_6$, $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{68.7}\text{B}_6\text{Co}_{11.0}\text{Ga}_{1.0}\text{Zr}_{0.1}$ showed that the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -type phase in the $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{68.7}\text{B}_6\text{Co}_{11.0}\text{Ga}_{1.0}\text{Zr}_{0.1}$ alloy had higher stability under hydrogen gas compared to that in the $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{81.4}\text{B}_6$ alloys. This enhanced stability led to a higher anisotropic nature in the $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{68.7}\text{B}_6\text{Co}_{11.0}\text{Ga}_{1.0}\text{Zr}_{0.1}$ alloy with respect to the $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{81.4}\text{B}_6$ alloys.

2. It was found that in order to prepare a high performance HDDR-treated Nd-Fe-B alloy powder with high coercivity and anisotropy an alloy modification was required and a precise control of the HDDR variables including the hydrogen pressure, temperature and time for the disproportionation was also required.

3. In the present study, a HDDR-treatment was applied to the $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{68.7}\text{B}_6\text{Co}_{11.0}\text{Ga}_{1.0}\text{Zr}_{0.1}$ alloy with a controlled hydrogen pressure for the disproportionation, and a high performance magnetic powder with high coercivity over 5.0 kOe and high degree of alignment over 60 % was prepared.

1. 서론

영구자석용 재료에서 가장 중요한 특성은 최대에너지적 [maximum energy product, $(BH)_{\max}$] 값으로서, 이 $(BH)_{\max}$ 은 보자력(H_c)과 잔류자화(M_r)와 더불어 증가하며 이상적인 각형 자기이력곡선을 보이는 이방성 재료에서 더 큰 값을 기대할 수가 있다. 이러한 고보자력과 높은 잔류자화(M_r)를 갖는 Nd-Fe-B계 자성분말은 고성능의 본드자석용으로 유용하게 이용되고 있다.^[1] 따라서 본드자석에 적용하기 위한 분말 가공법으로는 Nd-Fe-B계 합금을 분쇄(milling), 수소과쇄(Hydrogenation & Decrepitation) 처리, 기계적 합금화(mechanical alloying) 등의 방법을 이용해 미세한 분말로 가공하여 얻어진 분말을 고온에서 소결시켜 소결자석을 제조하는 방법이 있다.^[1] 또 다른 경우는 급랭응고법(melt-spun)과 HDDR 공정을 이용하여 얻어진 분말을 수지(resin)와 혼합하여 본드자석으로 제조하는 방법이 있다. 수소의 흡수 및 분해를 이용하는 HDDR 공정은 조대한 결정립으로 구성되어 보자력을 보이지 않는 주조 상태의 Nd-Fe-B계 합금을 미세한 결정립($\leq 0.3 \mu\text{m}$)의 재료로 변환시켜 고보자력의 자성분말을 제조하는데 효과적으로 이용되고 있다.^[1,2,3,4] 특히 이 HDDR 공정은 이전의 방법에 비하여 기계적인 변형없이 수소 환원에 의해서 이루어지기 때문에 훨씬 간단하며 경제적인 측면에서도 유용한 것으로 알려져 있다.

일반적으로 Nd-Fe-B계 합금을 HDDR 처리하여 얻어진 분말의 재결합된 결정은 초기모상의 결정배향과 무관하게 불규칙한 배향을 하고 있어 자기적으로 등방성을 보이게 된다. 그러나 Nd-Fe-B계 삼원합금에 Co, Ga, Zr 등을 치환하거나 첨가한

후 HDDR 처리하여 얻어진 분말의 재결합된 결정은 미분해된 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 초기모상의 결정립이 핵으로 작용하여 초기모상의 결정배향과 동일한 방향으로 배향하여 상당한 정도의 이방성을 보이게 되며, 이런 현상은 Co와 Ga과 같은 첨가원소가 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상의 분해를 억제하는 역할을 하기 때문이라고 보고된 바 있다.^[1,5]

따라서 본 연구에서는 HDDR 공정 중 수소화단계 이후 분해초기단계에서 수소압력을 정밀하게 조절하여 수소압력에 따른 분해 반응의 속도를 조절하게 되면 재결합된 결정립이 모상결정립의 결정배향을 유지하도록 하는 이른바 이방성 HDDR 공정^[6-16]을 적용하여 치환이나 첨가원소가 없는 Nd-Fe-B계 삼원합금에서도 Nd-Fe-B계 이방성 자성분말을 제조하기 위한 연구를 수행하였다.

본 연구에서는 합금의 조성과 첨가제와 분해초기단계에서 도입되는 수소압력의 변화에 따른 이방성 및 자기적 특성의 변화를 조사하였다.

2. 기초이론

2-1-1 결정자기이방성(magnetocrystalline anisotropy)

결정자기이방성은 주로 스핀(spin)모멘트와 오비트(orbit)모멘트의 결합에 의한 상호작용으로 일어난다. 외부자계가 전자의 스핀을 재배향시키면 전자의 오비트 또한 재배향되는 데 오비트는 격자와 강하게 결합되어 있으므로 회전하려는 스핀의 축이 이탈하지 못하도록 작용한다. 이처럼 자화용이방향에서 스핀의 축을 회전시키는 데 필요한 에너지를 결정자기이방성에너지(magnetocrystalline anisotropy energy)라고 하고 이것은 스핀-오비트를 극복하는데 필요한 에너지와 같다.

정방결정에서 자화용이방향과 결정의 축 a, b, c 사이의 각에 대한 cosine 값을 각각 α_1 , α_2 , α_3 라고 하면 이방성 에너지는 다음과 같다.

$$E = K_0 + K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) + \dots\dots\dots$$

K_0 는 자화용이방향축과 축 사이의 각과는 무관하므로 생략할 수 있고 만약 K_2 가 0이 된다면 자화용이 방향은 K_1 의 부호에 의해서 결정된다. K_1 이 양수라면 $E_{100} < E_{110} < E_{111}$ 이 되므로 M_s 가 $\langle 100 \rangle$ 방향으로 될 때 에너지가 최소가 되므로 $\langle 100 \rangle$ 방향이 자화용이 방향이 된다. 만약 K_1 이 음의 값을 가진다면 $E_{111} < E_{110} < E_{100}$ 이므로 $\langle 111 \rangle$ 방향이 자화용이

방향이 된다. K_2 가 0일 경우에는 자화용이 방향은 K_1 과 K_2 에 의해서 결정된다.

Hexagonal Co와 같은 일축이방성(uniaxial anisotropy)을 가진 물질에 대하여 결정자기이방성에너지는 다음 식으로 주어진다.

$$E = K + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta$$

이 식에서 θ 는 자화용이방향과 single uniaxial easy direction 사이의 각이다.

K_1 , K_2 가 모두 양수이면 $K_2 > -K_1$ 이므로 에너지 E 는 $\theta = 0$ 일 경우에 최소가 되므로 c축이 자화용이방향이 된다. K_1 이 음수이고, $K_2 < \frac{|K_1|}{2}$ 이거나 K_1 이 양수이면서 $K_2 < -K_1$ 일 때는 $\theta = 90^\circ$ 일 때 에너지 E 가 최소가 된다. 따라서 이 경우는 기저면(basal plane)이 자화용이방향이 된다. Co뿐만 아니라 바륨 페라이트(barium ferrite), 희토류합금 등은 일축이방성을 가진다.

자화용이방향이 결정의 면내에 있는 물질들은 영구자석으로 적합하지 못하다. 일축이방성을 가지는 육방정계결정은 자화용이방향이 c축을 따라 아래 혹은 위의 방향으로 배향되어 있다. 따라서 이러한 결정내의 자구는 소위 180° 벽에 의하여 나누어져 있다. 그러나 BCC인 Fe는 자화용이방향이 $\langle 100 \rangle$ 방향이므로 이웃하는 자구내의 자화는 180° 혹은 90° 로 배향되어 있으며 자구는 180° 와 90° 벽에 의해서 나뉘어 진다. FCC인

Ni의 경우에는 자화용이방향이 <111>방향이므로 4개의 자화용이축과 8개의 자화용이방향이 있으므로 존재 가능한 자벽의 형태도 더욱 복잡하다.

2-1-2 자구(magnetic domain)

경자성재료에서는 많은 원자의 자기모멘트(magnetic moment)가 같은 방향으로 나란히 정렬되어 있다. 자발자화가 한 방향으로 나란히 정렬되어있는 장범위규칙(long range order)이 있는 영역을 자구(magnetic domain)라고 부른다. 그러나 상자성(paramagnetism)재료에는 이러한 장범위규칙이 있는 영역이 존재하지 않는다. 이것은 원자의 자기모멘트가 열적 에너지에 의한 교란으로 불규칙적으로 정렬되었기 때문이다. 경자성재료의 탈자된 상태는 자구가 각각이 불규칙적으로 배향됨에 따라, 거시적으로 자기모멘트의 합이 0이 되었기 때문일 뿐 원자의 자기모멘트 그 자체가 사라진 것은 아니다.

자구의 경계영역, 즉 한 자구와 다른 자구 사이의 경계를 자벽(magnetic domain wall 또는 Bloch wall)이라고 한다. 자기이방성(2-2-1 결정자기이방성 참조)은 자벽의 두께를 줄이려고 하지만 교환에너지는 자벽의 두께를 증가시키려고 한다. 이 두가지 상반된 자기이방성과 교환력이 균형을 이루는 점에서 자벽의 두께가 결정된다. 일반적으로, 자벽은 수 백 개의 원자층으로 이루어져 있다.

만일 한 개의 자구로 이루어진 큰 단결정 자성재료가 있다면 정자에너지를 줄이기 위해서 자구는 자발적으로 여러 개의 자구로 나누어지려고 하지만 무한정으로 작아질 수는 없다. 이것은 한 개의 자구가 여러 개의 자구로 나뉘어 진다면 이 때마다 각각의 자벽이 형성되고, 자벽의 면적이 증가할수록 내부 에너지는 증가하기 때문에 두 인자 사이의 에너지가 균형을 이룰 때 비로소 자구의 크기가 결정되기 때문이다.

$$E = E_{MS} + E_{wall} = 1.7Ms^2D + \gamma L/D$$

(EMS : magnetostatic energy, EWALL : magnetic domain wall energy)

D : magnetic domain의 두께

L : 결정의 두께

γ : wall 면적당 domain wall energy

$$dE/dD = 1.7Ms^2 - \gamma L/D^2 = 0$$

$$D = \sqrt{\gamma L / 1.7Ms^2}$$

$$E = 2\sqrt{1.7Ms^2\gamma L}$$

2-1-3 자화의 과정(magnetization process)

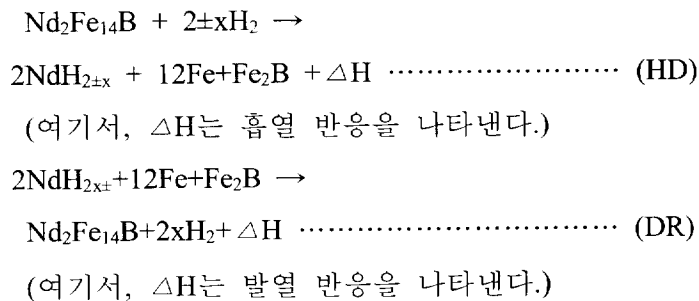
각각의 자구는 자발적으로 포화자화(saturation magnetization, M_s)까지 자화되어 있지만 이들 자구의 자화 방향은 서로 다르기 때문에 경자성물질은 전체적으로 순자화(net magnetization)를 나타내지 못한다. 외부에서 자계를 가해 주면 경자성재료는 자화가 되며, 자화의 과정은 각 자구의 정렬상태가 완전히 불규칙한 물질인 복합 자구상태에서 자구가 모두 같은 방향으로 자화되어 있는 단자구(single domain) 상태로 전환되는 과정이라 할 수 있다.

자계가 가해짐에 따라서 자기모멘트가 자계와 평행에 가깝게 배열한 자구가 우선적으로 성장하고 자계의 방향과 나란하지 않은 자구는 그 영역이 축소되어 전체적으로 자화는 증가한다. 자구의 성장은 자벽의 이동에 의해서 이루어진다. 자화의 값이 포화에 가까워짐에 따라 자구의 성장은 더 이상 일어나지 않고, 포화에 도달하기 위해서는 자구내의 자기모멘트가 자계와 나란한 방향으로 회전하여야 한다.

2-2-1 Nd-Fe-B계 합금의 HDDR 반응

본 연구에서 수행한 HDDR 공정은 Nd-Fe-B계 재료를 수소 (H_2)가스 분위기중에 열처리 할 경우 $Nd_2Fe_{14}B$ 상이 상온에서부터 수소를 흡수하여 $Nd_2Fe_{14}BH_x$ 화 하고 650 °C 이상의 온도에서 Nd hydride와 α -Fe, Fe_2B 의 3상으로의 분해가 일어난다. 이후 700 °C 이상의 온도로 가열 중에 로(furnace)의 분위기를 진공으로 변환시키면 탈수소와 재결합 반응이 동시에 수반되면서 분해된 혼합물이 재결합되어 미세한 결정립을 가진 $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 재료로 만들 수 있다. 이미 이전에 Takeshida와 Nakayama에 의해 자기적으로 등방성인 고보자력의 Nd-Fe-B계 분말의 생산에 관한 연구^[17]가 보고된 바 있으며, 특히 McGuiness 등에 의해 Hydrogenation(수소화)-Disproportionation(분해)-Desorption(탈수소)-Recombination(재결합) reaction이라는 이들 각각의 이니셜에 해당하는 HDDR이라 일컬어지는 새로운 분말가공법이 탄생하였다.^[18]

이 HDDR 반응은 다음의 화학식과 같다.



본 연구에서는 수소화(Hydrogenation)와 분해(Disproportionation) 처리 중에 이방성을 유도하기 위해서 일반적인 HDDR 공정에서 도입되는 수소압력보다 낮은 수소압력을 필요로 하며, 탈수소(Desorption) 및 재결합(Recombination) 반응을 통하여 초기모상의 결정배향을 유지하면서도 미세한 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상을 제조할 수가 있게 된다.

특히 W. F. Miao 등은 자기이방성의 형성이 수소화 후 분해되지 않고 잔류하는 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 의 양과 깊은 관계가 있다고 설명하였다.^[5] 또한 최적의 수소화와 분해(Hydrogenation & Disproportionation) 조건 하에서 생성된, 직경이 $100\ \mu\text{m}$ 보다 작은 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 입자들은 $\alpha\text{-Fe}$ 와 Fe_2B 의 결정립 내부에 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상이 분산되어 있는 것을 관찰하였다.^[5]

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 입자들 함유하고 있는 Co와 Ga 농도는 초기분말들의 농도보다 더욱 높았고, 이러한 Co와 Ga 첨가원소들은 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상의 분해를 억제하는 역할을 한다고 제안하였으며 초기결정방향과 탈수소및 재결합 반응에서 재결정에 중요한 역할로 작용하는 분해되지 않고 잔류하고 있는 미세하게 분산된 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 입자들에 의해 자기이방성이 생긴다고 제안하였다.^[5]

Fig. 1과 Fig. 2에서는 이방성 HDDR 처리된 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 분말의 자기 이방성 형성기구에 대한 모식도를 각각 도시하여 나타내었다.

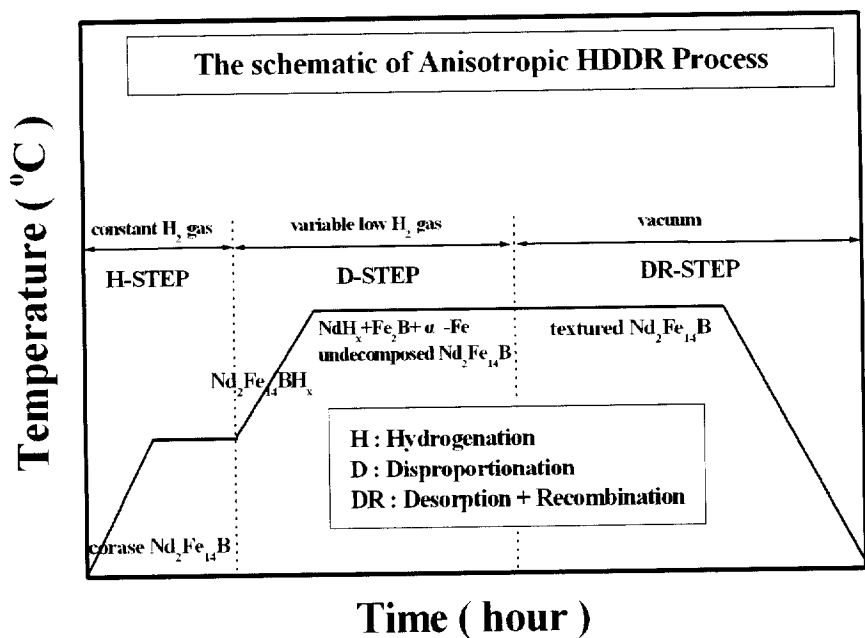


Fig. 1. The schematic of the anisotropic HDDR process.

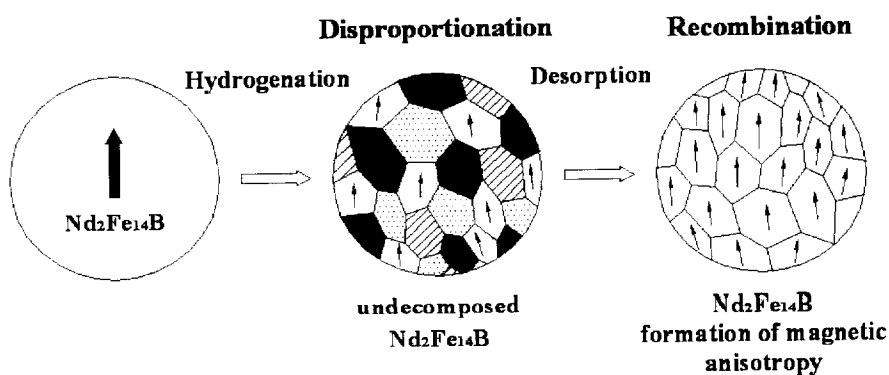


Fig. 2. The schematic diagram of the mechanism of forming magnetic anisotropy in HDDR-processed $Nd_2Fe_{14}B$ powders.

2-2-2 자기적 이방성의 발생에 관한 보고

최근에 이방성 HDDR 공정은 등방성에 비해 최대 에너지적 이 큰 이방성 특성의 이점 때문에 이에 관한 많은 연구가 진행되어왔다. 특히 이방성이 나타나는 원인을 설명하기 위한 연구가 상당히 많이 진행되어왔으나 아직까지 그 원인이 명확하게 밝혀지지 않았다.^[19] 따라서 HDDR 공정으로 제조한 분말에서 이방성이 출현하는 원인의 가능성으로 아래에서와 같이 몇 가지가 제기되었다.

먼저 McGuiness 등은 $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{75.9}\text{B}_8\text{Zr}_{0.1}$ 합금에 HDDR 공정을 적용하여 자기이방성을 갖는 분말을 제조할 수 있었으며, 커효과(Kerr effect)를 이용하여 이방성이 있다는 것을 확인 할 수 있었다. 비정상적으로 성장한 결정면(faceted grain)을 이용하여 결정립들의 배향을 관찰하였고, 이는 원래의 결정립과 같은 배향을 하고 있었다. 더욱이 주조(ingot)재료의 초기미세조직의 제어가 HDDR 공정 전반에 걸쳐 중요한 인자로 작용한다는 결론을 얻었다.^[20]

Nakayama와 Takeshita는 이방성을 유도하는 원소로 알려진 Co를 첨가한 합금에서 이방성이 유도되는 원인을 ‘복원효과(memory effect)’로서 설명하고자 하였다.^[21,22] 또한, Harris는 Zr과 같은 원소가 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상에 첨가되었을 경우에 나타나는 영향을 풍부한 국부적인 셀(local cell)이 형성되는 것으로 이해하고 이러한 단범위규칙(short range order)이 분해 시 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상을 국부적으로 안정화시킨다고 제안하였다. 이러한 국부적인 셀(local cell)들은 분해 시 영향을 받지 않고 초기의 결정립과 같은 배향을 가진다고 하였다. 수소가 방출되면서 분해된 상이

재결합될 때 분해 시 국부적인 셀(local cell)이 새로운 결정립의 '핵생성 장소(site)'로서 작용을 하고 원래의 결정립과 같은 배향을 가지면서 성장한다고 설명하고 있다.^[1,21,22]

Fujita와 Harris는 Nd-Fe-B계 합금에 Co를 첨가원소로 이용하면 그 효과로 분해온도가 증가된다는 것을 확인하였으며 TPA 실험에서도 수소흡입 피크가 넓고 약하다는 것을 확인하였다. 또한 수소방출온도는 Co의 양이 증가할수록 점진적으로 감소한다는 것을 확인하였다.^[23]

Nakamura 등은 Zr, Ga, Co등을 첨가한 합금의 수소 흡입 및 방출 거동을 조사하였다. 0.1 % Zr의 첨가는 분해 반응을 느리게 하고 Co, Ga과 같은 첨가원소는 재결합 반응온도를 감소시킨다고 언급하였다.^[23]

Urehara 등도 Ga이 첨가된 합금에서 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상이 국부적으로 안정화되는 것을 설명하였다. 또한 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상이 잔류하는 것을 TEM과 XRD로 확인하였다. 국부적으로 미분해된 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상의 양은 분해온도가 증가함에 따라 분해 반응이 억제되기 때문에 증가하는 데, 이것은 rare earth hydride의 pressure-composition-temperature로 설명된다. 이것은 온도가 증가함에 따라 평형은 수소압력이 더 높은 쪽으로 옮겨간다는 것이다. 적절한 온도에서 분해된 합금의 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 의 양은 첨가된 Ga의 양이 증가할수록 증가한다. 이것으로 Ga이 분해 반응을 억제하는 원소라는 결론을 얻을 수가 있었다.^[24]

Nakamura 등은 $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{81-x}\text{Co}_x\text{B}_6$ ($X=0\sim17.4$)합금의 탈수소 처리온도가 증가할 때 높은 잔류자화와 이방성을 얻을 수가 있었으며, Co가 첨가되지 않은 합금에서는 약간의 이방성만이 존재한다는 것을 알 수 가 있었다. 이러한 결과는 분해 후에

미분해된 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상이 존재하지 않음에도 불구하고 이방성이 존재한다는 것을 의미하며 앞서 언급한 모델과는 상반되는 것이다. 이런 상반된 결과를 설명하기 위해 진공열처리(탈수소 및 재결합 반응)하는 동안 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 결정립들의 선택적 결정립 성장이 이방성의 유도에 중요한 역할을 한다고 제안하였다. 그러나, 특별한 성장기구에 대한 자세한 설명은 언급하지 않았고 다만 Co의 첨가가 재결합 반응을 강화한다고 주장하였다.^[22]

또한 미세한 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 결정립의 a, b, c 축 사이에 강한 상관관계가 있음을 보였고 Nd-Fe-Co-B-Ga 자성분말의 경우 c축 방향에 대해 각의 흠어짐이 $\pm 18^\circ$ 라고 하였다. 이것은 HDDR 공정으로 제조한 분말의 c축 방향은 균질화된 초기합금인 $\text{Nd}_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$ 의 c축 방향과 관계가 있었다. 다시 말해서 이방성분말을 제조함에 있어 주조상태인 합금의 미세한 결정립조직이 중요한 인자로서 영향을 미친다는 것이다. 또한 Co가 첨가된 재료에서 분해 후에 미분해 된 상들이 ‘복원장소(memory site)’로서 작용을 하는지 아니면 초기 큰 결정립의 c축 방향을 유지시키는지에 대해 증명할 수 없었다.^[21]

Harris 등은 균질화 처리를 하지 않은 Zr이 첨가된 주조상태의 Neomax계 합금에 HDDR 공정을 적용하여 이방성을 유도하는 것이 가능하다는 것을 보였다. 이와 같이 이방성을 유도하기 위해 첨가 원소가 필요하지 않다는 것은 제조하는 데 경제적이라는 것을 의미하는 것이기도 하다. 또한, 짧은 시간 동안 분해를 시키는 경우에도 배향도(DoA)가 증가하였다. 그리고 높은 보자력은 탈수소 및 재결합 반응에서 더욱 정밀하고 알맞은 진공 분위기조건으로 제어하여 결정립의 성장을 억제함으로써 달성할 수 있었다.^[19]

3. 실험방법

3-1 합금의 조성 및 제조

본 실험에서 사용한 합금의 조성은 아래의 Table 3-1에 나와 있는 3종류의 합금을 사용하였다. 편의를 위해서 각 합금을 합금A, 합금B 및 합금C로 호칭하였다. 본 실험에서 사용한 합금은 고순도의 성분 금속을 유도용해로(Induction Furnace)에서 용해하여 합금A($\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$), 합금B($\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{81.4}\text{B}_6$), 합금C($\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{68.7}\text{B}_6\text{Co}_{11.0}\text{Ga}_{1.0}\text{Zr}_{0.1}$)의 3가지 조성의 합금을 제조하였다. 제조한 주괴(ingot)합금에는 많은 량의 미반응 $\alpha\text{-Fe}$ 가 남아있고 이를 제거하고 균질화 처리를 위해 $1070\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 72 시간 동안 아르곤(Ar)가스 분위기 중에서 열처리하였다.

균질화 처리된 주괴합금은 분쇄하여 $0.5\sim 1.0\text{ mm}$ 이하의 입도를 갖는 분말로 가공하였다. 이 분말은 반응로 내의 압력이 $6\times 10^{-6}\text{ mbar}$ 의 진공도에 도달하게 한 후 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 1.0 kgf/cm^2 의 수소압력을 도입하여 60 min 동안 유지한 후 $7\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 의 일정한 승온속도로 분해온도를 향해 가열되는 중에 수소화를 유도하였다. 이후에 분해온도인 $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 다양한 수소압력(합금A, 합금B: $\text{H}_2=0.1\text{-}1.0\text{ kgf/cm}^2$, 합금C $\text{H}_2=0.3\text{-}1.0\text{ kgf/cm}^2$) 분위기로 제어한 후 소정의 시간 동안 분해를 유도하였다. 분해 공정 후 동일한 온도인 $820\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 소정의 시간 동안 분위기를 다시 진공으로 하여 흡수된 수소를 탈수소합과 동시에 분해상들 사이에서 재결합이 일어나도록 유도하였다. Fig. 3에는 본 실험에서 사용한 분위기 열처리로의 모식도를 나타내었다.

Table 3-1. Chemical compositions of the alloys (at %)

	Nd	Fe	B	Co	Ga	Zr
alloy A	15	77	8	—	—	—
alloy B	12.6	81.4	6	—	—	—
alloy C	12.6	68.7	6	11.0	1.0	0.1

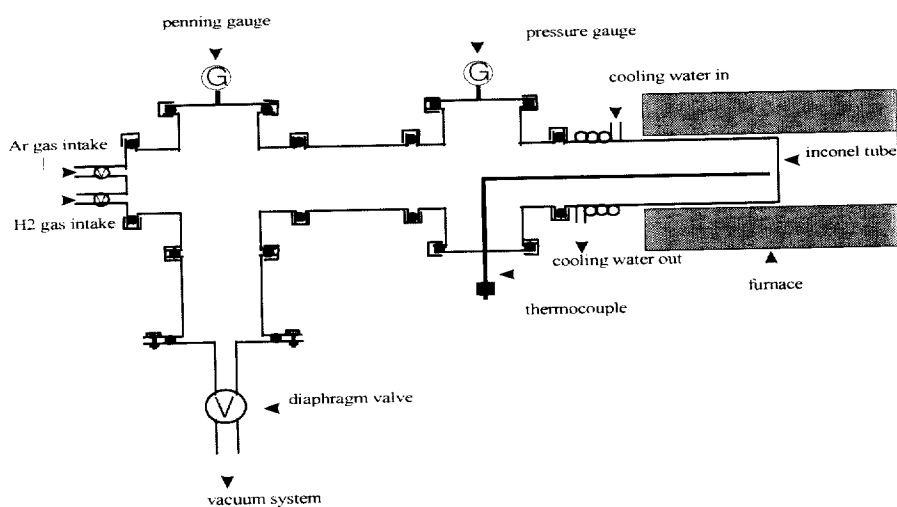


Fig. 3. The schematic of the HDDR apparatus.

3-2 시차 열분석(Differential Thermal Analysis, DTA)

HDDR 처리 중에 합금과 수소사이에 나타나는 흡열과 발열 반응을 통하여 수소화 및 분해 특성을 DTA를 이용하여 조사하였다.

본 실험에서 사용한 DTA장치는 K-type 열전대와 오스테나이트계 스테인리스강 도가니로 구성되어있다. 기준물질(reference material)은 Al_2O_3 powder를 사용하였다. 기준물질과 샘플물질을 각각의 오스테나이트계 스테인리스강 도가니 내에 200 mg을 장입한 후 샘플을 가열하기 전에 반응로의 내부압력을 3×10^{-5} mbar의 진공도로 한 후 고순도의 수소가스를 주입하여 반응로 내의 압력이 1.0 kgf/cm^2 이 되도록 하였다. 열분석은 수소분위기 중에서 상온에서부터 800°C 까지 7°C/min 의 가열속도로 승온시켜 HDDR 중 수소화와 분해 반응단계에서의 열적 변화를 조사하였다.

Fig. 4에서는 본 실험에서 사용한 DTA장치의 모식도를 나타내었다.

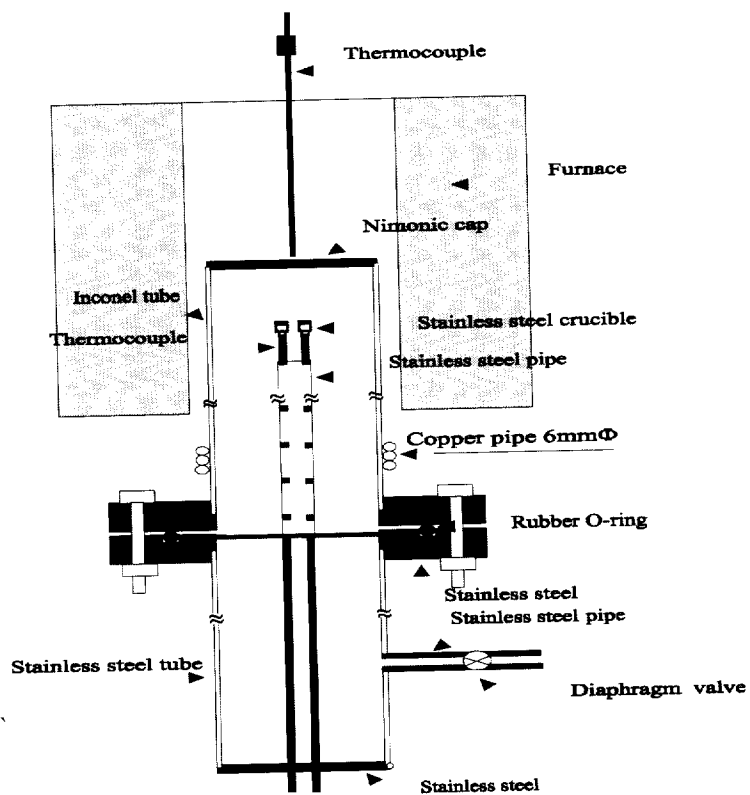


Fig. 4. The schematic of the DTA apparatus.

3-3 열 압력 변화 분석(Thermopiezic Analysis, TPA)

HDDR 처리 과정 중 균질화 처리된 합금들의 수소와의 반응성을 조사하기 위해서 TPA실험을 수행하였다. 본 실험에서 사용한 TPA장치는 아주 작은 크기의 석영관(quartz tube)관 반도체로 된 압력 센서(load cell)로 구성되어있다. 합금을 반응용기인 석영관내에 장입하고 역시 석영으로 구성된 챔버로 완전하게 외부와 차단시킨 후 챔버내 압력이 3×10^{-5} mbar의 진공도로 한 후 고순도의 아르곤가스를 주입하여 챔버 내의 압력을 -50 cmHg가 되도록 하였다.

TPA는 일정한 아르곤가스가 충전된 상태의 챔버를 상온에서부터 800 °C까지 7 °C/min의 가열속도로 승온시키면서 챔버내의 압력변화를 측정하였으며, 또한 수소압력의 변화에 따른 각 합금의 분해 속도와 온도를 조사하였다.

Fig. 5에는 본 실험에서 사용한 TPA장치의 모식도를 나타내었다.

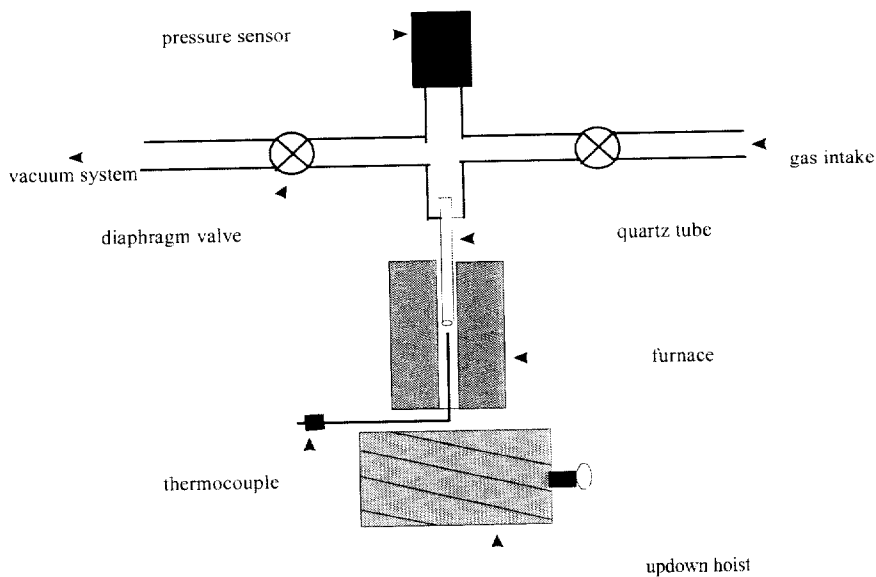


Fig. 5. The schematic of the TPA apparatus.

3-5 X-선 회절 분석 (X-ray Diffraction)

각각의 Nd-Fe-B계 주조합금의 HDDR 처리 중의 수소화 및 분해 단계에서 수소가스와의 반응 시 특정온도에서의 상변화를 분석하기 위해서 X-선 회절 분석을 하였다. X-선 회절 분석에 사용한 radiation은 Cu-K α 선이며, 회절 범위는 25 ~ 50 ° 범위에서 측정하였다. 회절 분석 시 주사속도(scanning speed)는 3 °/min으로 하였고, 가속전류와 전압은 각각 40 mA와 40 kV로 하였다.

3-6 자기적 특성 평가 (Vibrating Sample Magnetometer, VSM)

본 실험에서 HDDR 처리 후 각 샘플들에 대한 자기적 특성은 시료 진동형 자기측정기(TDL사의 VSM)를 이용하여 평가하였다.

HDDR 처리한 샘플은 몰타르(mortar)를 이용하여 사이클로헥산(C_6H_{12})중에서 가볍게 분쇄시켰다. 가볍게 분쇄시킨 분말은 자장(10 kOe)중에서 배향시킨 후 왁스를 이용하여 고정하고, 이 재료를 6 T의 pulsing 자장으로 착자시킨 후 배향방향과 평행한 방향 및 직각인 방향에서 감자곡선(demagnetisation curve)을 측정하였으며, 평행방향에서의 잔류자화(M_p)와 수직방향에서의 잔류자화(M_t)를 이용하여 다음의 식으로 배향도 (Degree of Alignment, DoA)를 계산하였으며, 측정시 최대자계는 15 kOe였다.

$$\text{배향도 (Degree of Alignment, DoA)} = \frac{M_r(P) - M_r(T)}{M_r(P)}$$

- $M_r(P)$: 배향방향에 평행한 방향의 잔류자화 값
(remance along the aligning direction.)

- $M_r(T)$: 배향방향에 수직인 방향의 잔류자화 값
(remance along the aligning direction perpendicular to the aligning direction.)

4. 결과 및 고찰

4-1 제조한 합금의 미세조직

최대의 보자력을 보이는 재료에서 재결합된 결정립의 구조를 고해상도 주사전자현미경(High Resolution Scanning Electron Microscopy, HRSEM)으로 관찰한 그림을 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6은 HDDR 처리한 재료분말을 가볍게 밀링하여 그 파괴면의 조직을 HRSEM을 이용하여 관찰하였다. HDDR 처리된 분말입자의 파괴는 재결합된 결정립들 간의 결정립계를 통한 결정립계 파괴에 의해 일어나는 것으로 재결합된 결정립의 미세구조를 관찰할 수 있었다.

Fig. 6에서 나타나는 것처럼 최적의 조건에서 재결합 처리하여 최대의 보자력을 보이는 재료는 100 ~ 300 nm의 직경을 갖는 등축의 대단히 미세한 결정립으로 구성되어있다. 이러한 결정립의 크기는 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상의 임계단자구 크기인 0.3 μm 에 버금가는 것으로서, 재결합된 결정립이 임계단자구 크기 이하로 재결합되어 있기 때문에 높은 보자력을 보이게 되는 것이다.

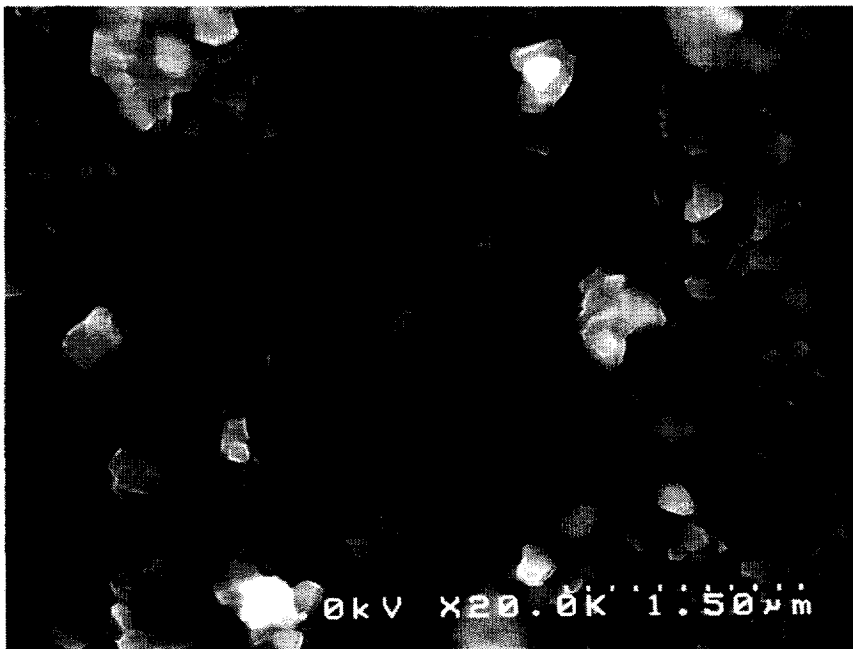


Fig. 6. HRSEM photograph showing the recombined grain structure of the HDDR-treated $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ alloy.

4-2 합금과 수소와의 반응성

각각의 조건에서 균질화 처리된 삼원계 합금A와 합금B 그리고 육원계 합금C의 수소와의 반응성을 조사하기 위하여 다양한 수소가스 분위기 중에서 TPA와 DTA를 수행한 결과를 Fig. 7과 Fig .8에 각각 나타내었다.

Fig. 7은 삼원계 합금A와 합금B 그리고 육원계 합금C의 수소압력과 조성에 따른 TPA의 결과를 보여준다.

Fig. 7에서 보여지는 바와 같이 합금A와 합금B 그리고 합금C의 조성과 수소압력의 차이에 따라 수소화 혹은 분해 특성이 차이가 있음을 알 수 있었다. 삼원계 합금A와 합금B는 약 100 ℃부근에서 수소화 온도가 형성된 반면에 육원계 합금C는 약 200 ℃부근에서 수소화 온도가 형성된 것을 관찰할 수가 있었으며 분해 반응에서의 TPA결과 또한, 합금C가 합금A와 합금B에 비하여 다소 느리게 진행되는 것이 관찰되었다. 이것은 합금C가 합금A와 합금B에 비하여 수소압력의 영향에 더 크게 지배를 받는다는 것을 알 수가 있었다.

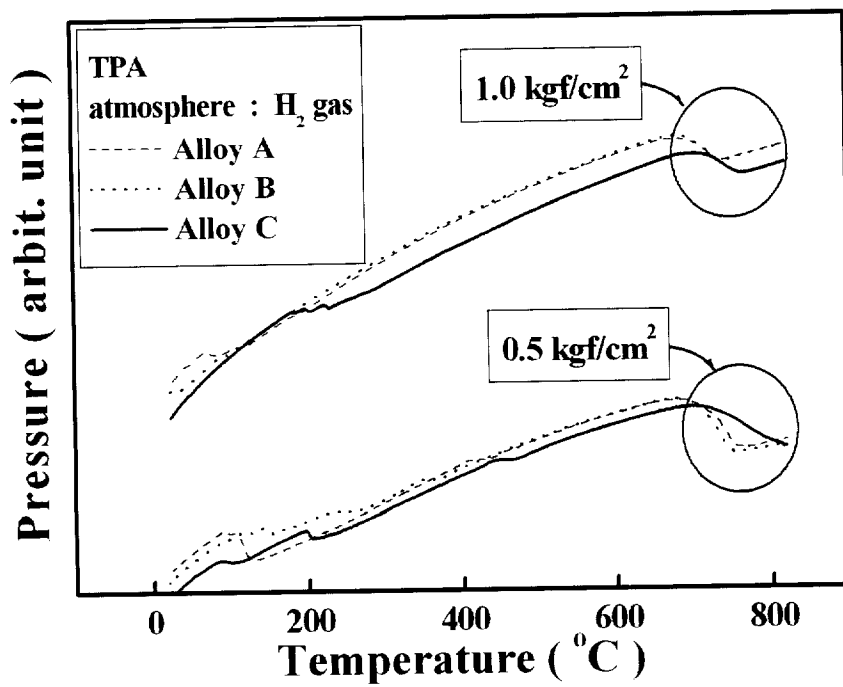


Fig. 7. TPA traces performed with different hydrogen pressure for the alloy A, B, C.

Fig. 8은 삼원계 합금A와 합금B 그리고 육원계 합금C의 수소압력과 조성에 따른 DTA의 결과를 보여준다. 본 실험 결과에서는 수소에 의한 분해 반응인 약 750 °C에서의 반응을 주목하고자 한다. DTA의 결과를 보면, 수소압력이 1.0 kgf/cm²으로 높은 경우에는 합금 A, B, C의 분해온도는 합금A가 약 726 °C, 합금B가 약 723 °C, 합금C는 약 734 °C로 큰 차이를 보이지는 않았다. 하지만 합금C는 분해 반응의 피크(peak)가 상당히 넓고 완만한 반면에 합금A와 합금B는 분해 반응 피크가 좁고 뾰족한 형상을 하고 있다. 이는 합금C의 경우 수소화 및 분해 반응속도가 합금A와 합금B에 비해 상당히 느리게 진행된다는 것을 의미하는 것이다. 이러한 결과는 Fig. 7의 TPA에서도 확인할 수가 있었는데 TPA의 결과에서는 분해 반응 시 추가된 수소흡수로 인한 압력의 감소속도가 합금C의 경우 훨씬 느리게 나타나고 있다. 이는 합금C의 분해 반응속도가 합금A와 합금B에 비하여 크게 느림을 의미한다.

이상의 결과는 Co, Ga, Zr을 첨가한 합금C의 경우 Nd₂Fe₁₄B상의 안정성이 크게 증가하여 수소분위기 중 Nd₂Fe₁₄B상의 분해속도가 느리게 된다는 것을 확인시켜주었다.

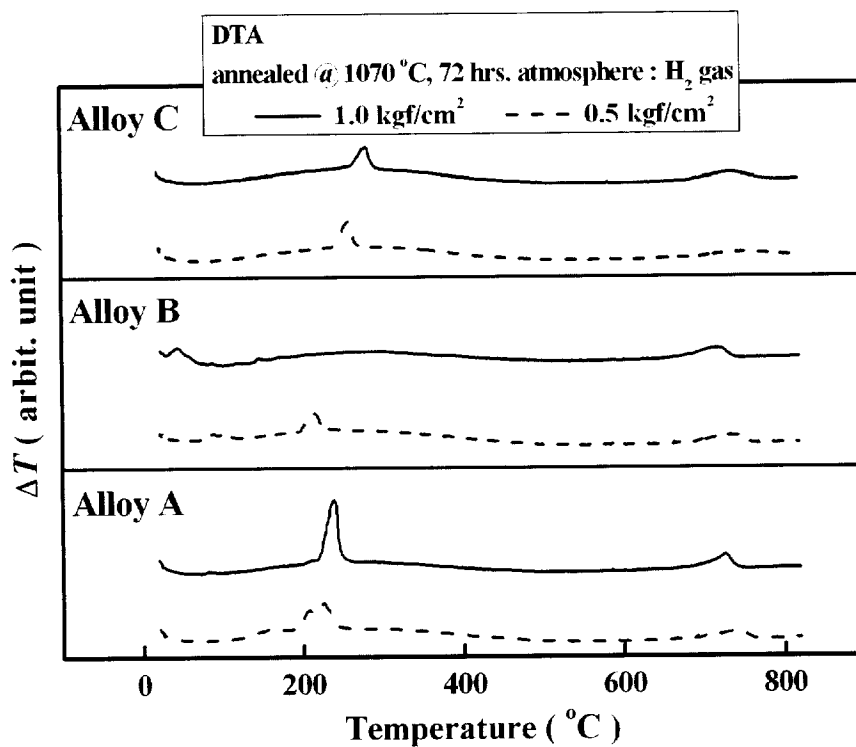


Fig. 8. DTA traces performed with different hydrogen pressure for the alloy A, B, C.

4-3 HDDR 처리한 합금의 이방성 및 자기적 특성

4-3-1. $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 합금

Fig. 9는 HDDR 처리한 합금A 분말의 분해 시간에 따른 보자력(iH_c)과 이방성(10 kOe 자장하에서의 배향화 정도, 즉 degree of alignment, DoA)을 나타낸다. HDDR 처리 과정은 초기 수소압력 1.0 kgf/cm²하에서 350 °C, 60 분으로 유지하여 수소와 반응(hydorgenation)시킨 후 수소압력을 0.1 kgf/cm²으로 변환 후 분해온도인 820 °C로 7 °C/min의 속도로 가열하고 60~480 분으로 분해 시간을 다양하게 변환시켰다.

탈수소 및 재결합 시간은 분해와 동일한 온도인 820 °C에서 챔버내의 분위기를 진공으로 변환시켜 45 분간 실시하였다.

HDDR 처리한 재료는 가볍게 분쇄하였다. 이후에 VSM에서 측정하기 전에 자장(10 kOe)중에서 배향시킨 후 왁스를 이용하여 고정하고 이 재료를 6 T의 pulsing 자장으로 착자시켜 배향방향과 평행한 방향 및 직각인 방향에서 감자곡선(demagnetisation curve)를 측정하고 평행방향에서의 잔류자화(M_p)와 수직방향에서의 잔류자화(M_t)를 이용하여 다음의 식으로 배향도(DoA)를 계산하였다.

$$\text{DoA} = (M_p - M_t) / M_p \times 100 (\%)$$

Fig. 9와 같이 분해 시간이 짧은 경우 보자력은 낮지만 분말의 이방성은 비교적 높게 측정되었다. 이들 재료에서 높은 이방성을 보이는 것은 조대한 모상의 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상이 완전히 분해되지 않고 잔류하여 이들이 자장배향과정에서 높은 배향성을 보이기 때문이다. 이 경우 충분한 분해가 일어나지 않았기 때문에 보자력이 낮게 나타난다.

분해 시간을 150 분으로 길게 유지하여 HDDR 처리를 하였을 경우에는 분해와 재결합이 적절히 일어나 초기 모상의 결정배향을 유지하면서 재결합되어 38.8 %의 높은 이방성(DoA)과 약 5 kOe의 보자력이 얻어졌다. 분해 시간이 지나치게 길어지면 충분한 분해가 일어나서 보자력은 높게 나타나지만(약 6 kOe) 재결합된 결정은 초기 모상의 결정배향을 더 이상 유지하지 못하고 등방성을 보이게 된다.

Fig. 10은 분해 시간을 60 분, 150 분, 480 분으로 증가시켜 HDDR 처리한 재료에 대한 감자곡선이며 분해 시간에 따른 분말의 이방성의 변화를 보여주고 있다.

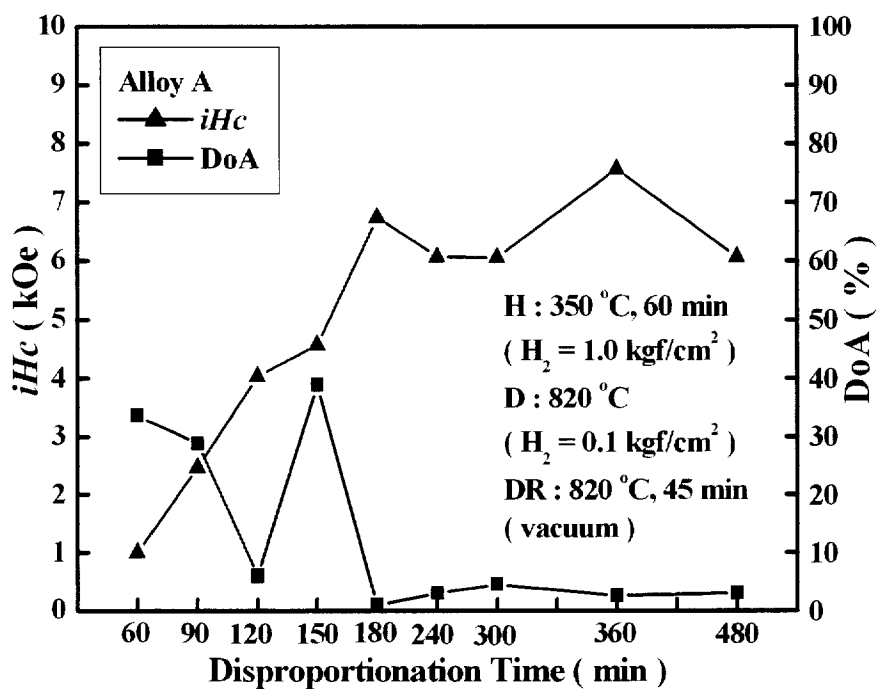


Fig. 9. Variations of magnetic properties(iH_c and DoA) with varying the disproportionation time for the HDDR-treated alloy A.

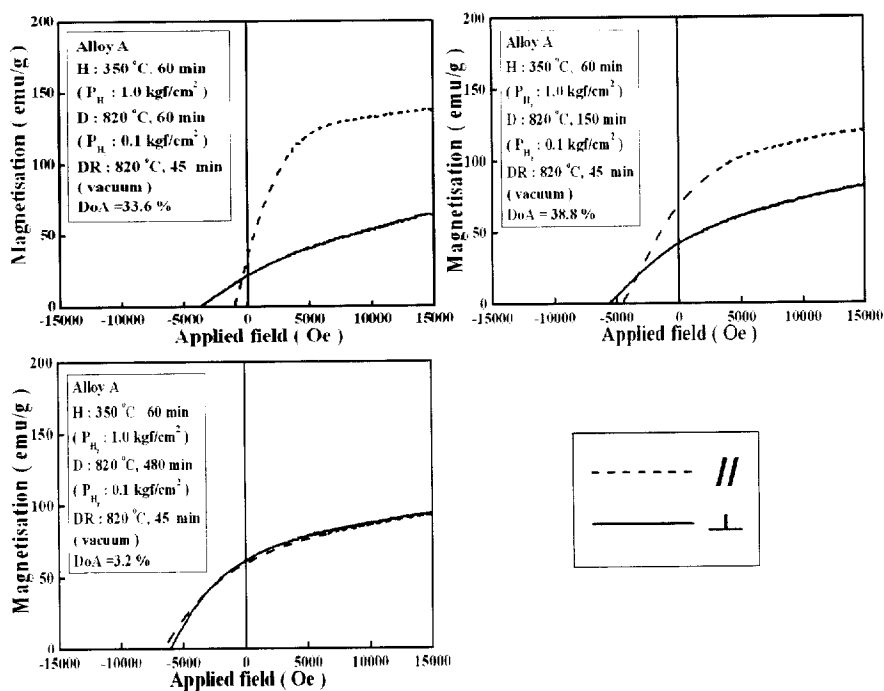


Fig. 10. Variations of demagnetisation curves with varying the disproportionation hydrogen pressure for the HDDR-treated alloy A.

4-3-2. $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{81.4}\text{B}_6$ 합금

Fig. 11은 HDDR 처리한 합금B 분말의 분해 시간에 따른 보자력과 이방성을 나타낸다. 합금B에 대한 HDDR 처리 과정 및 HDDR 처리한 분말의 특성 측정과정은 합금 A의 경우와 동일하다. 분해 시간이 짧은 60 분에서 비교적 높은 DoA가 얻어지고 있는데 이는 앞서 언급한 합금A의 경우에서 설명한 것처럼 모상의 조대한 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상이 완전히 분해되지 않고 잔류하고 있어 이들이 자장배향과정에서 높은 배향성을 보이기 때문이다.

이 재료는 충분한 분해가 일어나지 않아 HDDR 처리가 제대로 이루어지지 않았으며 따라서 미세한 결정립으로 재구성되지도 않는다. 그 결과, 보자력은 낮을 수밖에 없으며 실제로 이 재료의 보자력은 Fig. 11에서 나타나는 것처럼 약 1 kOe의 낮은 값을 보이게 된다. 분해 시간이 150 분으로 증가된 경우에는 분해가 적절하게 일어나고 이후 재결합도 적절히 일어나 초기모상의 결정배향을 유지하면서 약 7 kOe의 보자력과 31%의 높은 이방성이 얻어졌다. 이후 분해 시간이 더욱 증가되면 보자력은 지속적으로 상승하여 약 8 kOe를 보이나 초기 모상의 결정배향을 더 이상 유지하지 못하고 등방성을 보이게 되는 것이다.

Fig. 12는 분해 시간을 60 분, 150 분, 480 분으로 증가시켜 HDDR 처리한 분말재료에 대한 감자곡선으로서 분해 시간에 따른 분말의 이방성의 변화를 나타내고 있다.

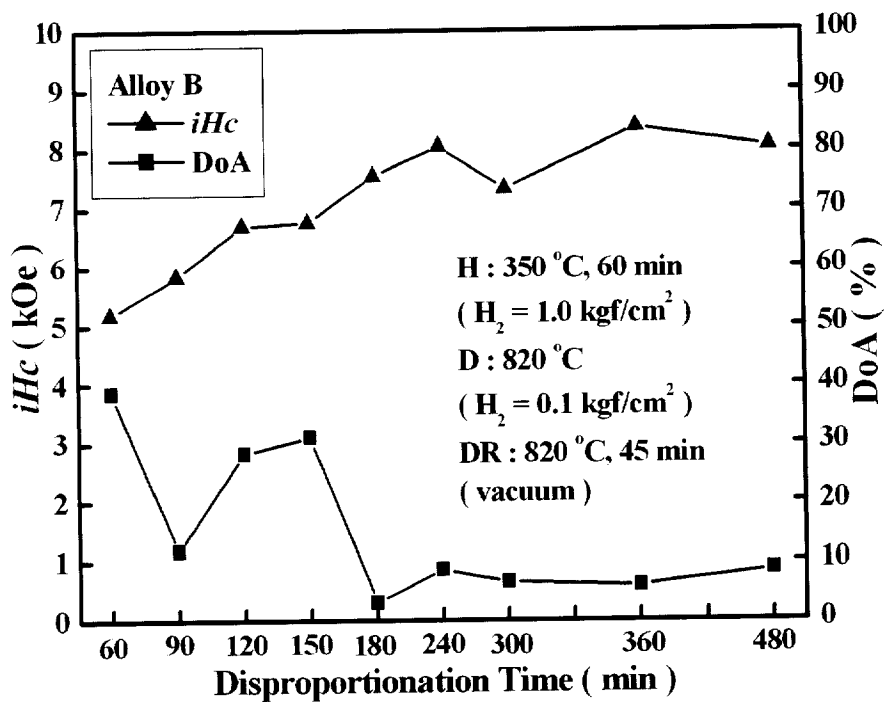


Fig. 11. Variations of magnetic properties(iH_c and DoA) with varying the disproportionation time for the HDDR-treated alloy B.

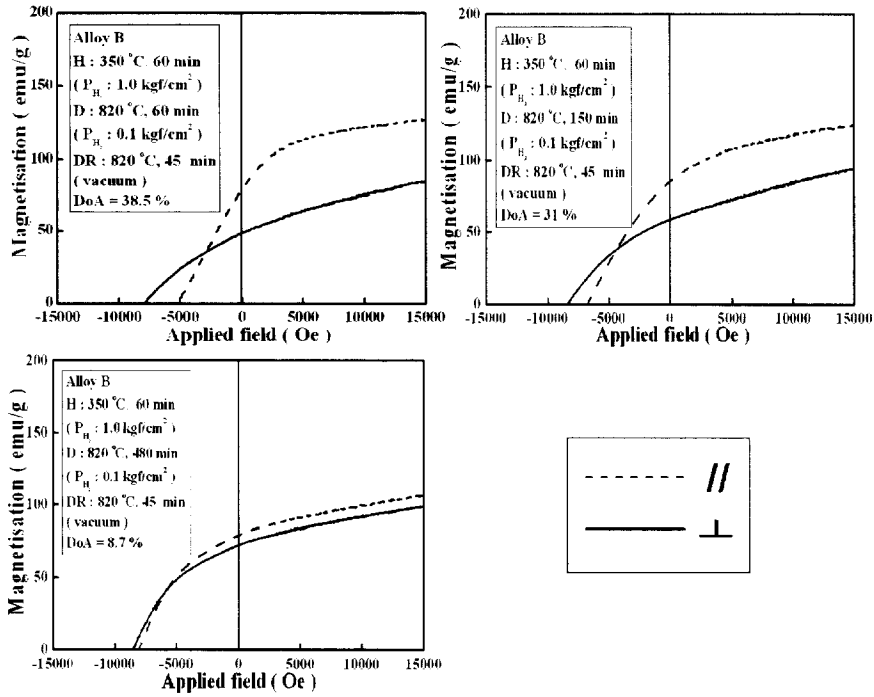


Fig. 12. Variations of demagnetisation curves with varying the disproportionation hydrogen pressure for the HDDR-treated alloy B.

4-3-3. $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{68.7}\text{B}_6\text{Co}_{11.0}\text{Ga}_{0.1}$ 합금

Fig. 13은 수소화 및 분해 처리한 합금C의 XRD 그림으로써 수소화 및 분해 처리 후 실온까지 급랭(quenching)시킨 샘플에 대응하는 상을 보여주고 있다. 수소화 처리조건은 1.0 kgf/cm^2 의 수소압력에서 350°C , 60 분이며 분해 처리조건은 0.2 kgf/cm^2 의 수소압력에서 820°C , 480 분간 처리한 후 실온까지 급랭시켰다. 그림에서 나타는바와 같이 합금C는 분해 시간이 상당히 장시간 유지되었음에도 불구하고 분해에 필요한 임계수소압력인 0.3 kgf/cm^2 에 미치지 못하여 상당히 많은 양의 미분해된 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상이 잔류하고 있는 것을 관찰할 수 있었다..

Fig. 14는 앞서 설명한 Fig. 13의 XRD에서 실시한 수소화 및 분해 처리와 동일한 샘플을 분해 온도와 동일한 온도인 820°C 에서 진공 중에 45 분간 탈수소 및 재결합 처리를 실시한 후의 감자 곡선을 보여주고 있다. 그림에서 보여지는 바와 같이 분해에 필요한 임계수소압력에 크게 미치지 못한 탓에 조대하게 미분해된 초기 모상의 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상 때문에 탈수소 및 재결합 처리 후에도 결정립이 충분히 미세하지 못하여 상당히 낮은 보자력을 보이고 있다. 또한 조대한 모상결정립의 영향으로 상당히 높은 78.32 %의 이방성을 보여주고 있으나 이것은 그다지 큰 의미를 갖지 못한다.

위의 실험의 결과로서 합금C에서 실질적인 HDDR 처리를 실시하기 위해서는 분해에 필요한 수소압력이 최소한 0.3 kgf/cm^2 이상이 되어야 한다는 것을 확인 할 수가 있었다.

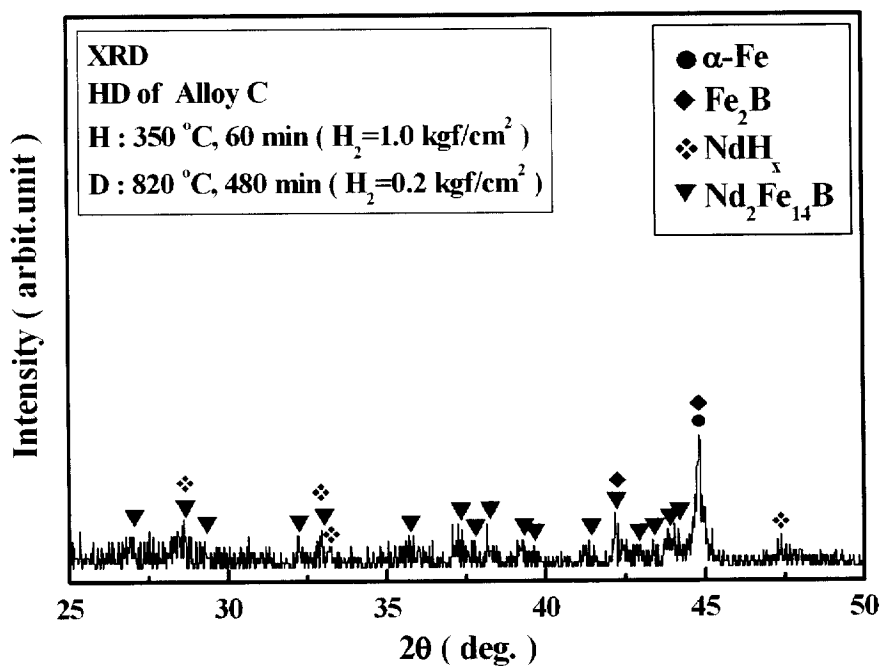


Fig. 13 X-ray diffraction pattern of the HDDR-treated alloy C.

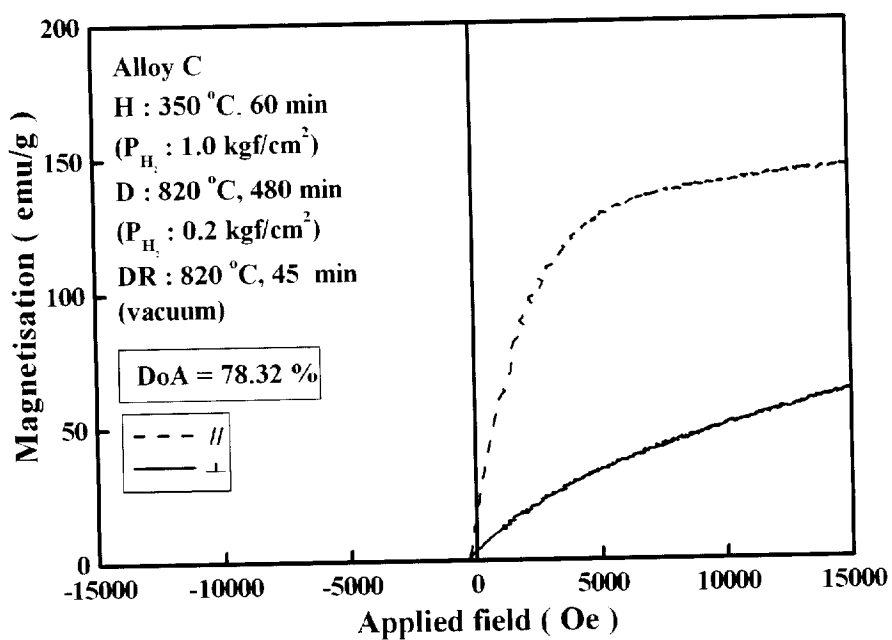


Fig. 14 Demagnetisation curve of the HDDR-treated alloy C.

Fig. 15는 HDDR 처리한 합금A 분말의 분해 시간에 따른 보자력과 이방성을 나타낸다. 합금C에 대한 HDDR 처리 과정 및 HDDR 처리한 분말의 특성 측정과정은 합금A와 합금B의 경우와 유사하나 HDDR 처리 과정에서 수소화 처리 후 분해 처리 시 수소압력을 다르게 유지한 점에서 차이가 있다.

합금A와 합금B의 경우에는 분해 반응을 위한 수소압력을 0.1 kgf/cm^2 로 유지하였으나 합금C의 경우에는 그 압력을 0.3 kgf/cm^2 으로 유지 하였다. 그 이유는 앞서 설명한 수소 반응성 조사 결과(Fig. 7-8)와 Fig. 14의 감자곡선에서 설명하였듯이 합금C가 합금A와 합금B에 비하여 분해 반응의 속도가 현저하게 느리기 때문이다. 따라서, 합금A와 합금B의 경우는 0.1 kgf/cm^2 수소압력에서도 분해가 일어났지만, 합금C에서는 최소한 0.3 kgf/cm^2 의 수소압력이 되어야만 분해가 가능하였기 때문이다.

Fig. 15에서 나타나는 것처럼 합금C의 경우에는 분해 시간이 짧거나 긴 경우로 배향도는 거의 90 %에 근접할 정도로 높게 나타나고 있다. 그러나 이러한 높은 배향도는 사실상 의미를 부여하기 어렵다. 짧은 분해 시간에서 얻어지는 높은 이방성의 원인은 분해가 제대로 일어나지 않은 조대한 모상의 결정립이 잔류하여 자장배향과정에서 배향되었기 때문이다. 한편, 분해 시간이 긴 경우 나타나는 높은 이방성은 대단히 낮은 보자력으로 인하여 분말재료의 잔류자화가 대단히 낮게 나타나는데 이들의 낮은 잔류자화를 비교하여 배향도를 구하였기 때문에 이방성이 높게 나타날 뿐이며, 실질적인 의미의 이방성을 나타낸다고는 볼 수 없다. 그러나 합금C의 실험 결과에서 중요한 것은 적절한 시간(240 분) 동안 분해 시킨 재료에서 약 55 % 정도의 배향도가 얻어지고 있는데, 이는 합금A와 합금B에 비

하면 훨씬 높은 이방성이다. 동시에 보자력도 약 5 kOe로서 비교적 우수한 특성을 보이는 것을 확인할 수가 있었다.

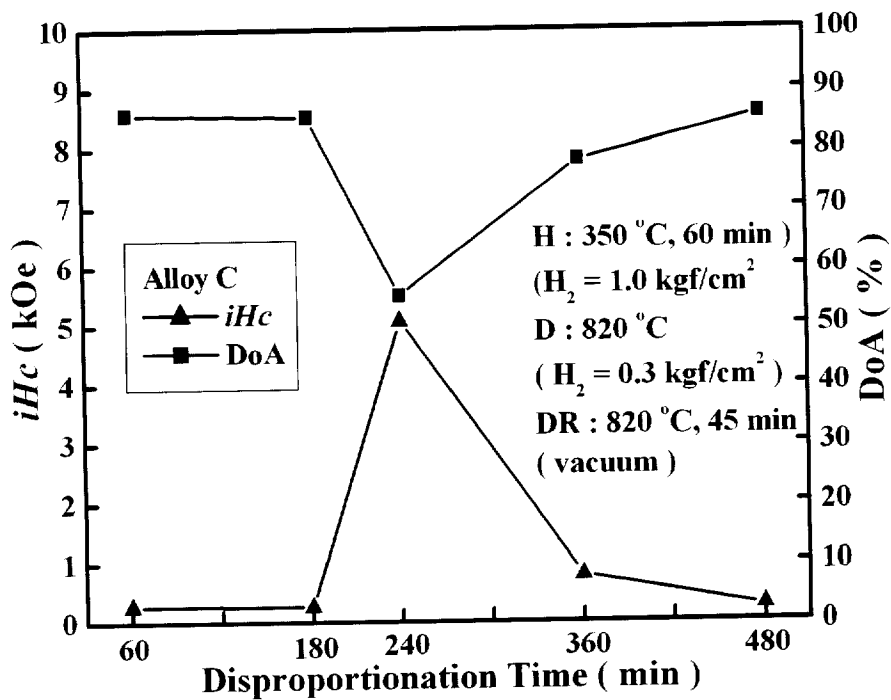


Fig. 15. Variations of magnetic properties(iH_c and DoA) with varying the disproportionation time for the HDDR-treated alloy C.

Fig. 16은 HDDR 처리한 합금C에 대하여 분해 시 수소압력의 변화에 따른 보자력과 배향도의 변화를 나타낸다. Fig. 16은 Co, Ga, Zr 등을 첨가한 합금C($\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{68.7}\text{B}_6\text{Co}_{11.0}\text{Ga}_{1.0}\text{Zr}_{0.1}$)를 HDDR 처리한 결과로써 합금A와 합금B에 비하여 높은 이방성을 갖는 분말을 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 합금C에 대하여 다양한 분해 수소압력을 정밀하게 변화시켜 HDDR 처리하여 이방성 및 보자력의 변화를 조사하면 흥미로운 결과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

Fig. 16은 HDDR 처리 과정 및 특성 측정과정은 앞의 경우와 동일하나 수소에 의한 분해 반응 시 수소압력을 0.3~1.0 kgf/cm^2 으로 다양하게 변화시킨 점이 다르다.

Fig. 16에서 보여지는 것처럼 분해 수소압력이 상승함에 따라 배향도는 지속적으로 감소하는 반면에 보자력은 지속적으로 향상되고 있다. 이는 분해 수소압력이 0.3 kgf/cm^2 일 때 90%에 가까운 배향도를 보여 높은 이방성을 보이지만 분해가 완전하게 일어나지 못하여 잔류하고 있는 조대한 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 의 모상결정립으로 인하여 나타나는 것이다. 따라서 불완전한 분해로 인하여 보자력은 대단히 낮은 값을 보일 뿐이다.

분해 수소압력이 0.6 kgf/cm^2 와 0.7 kgf/cm^2 인 경우에는 각각 6.5 kOe, 7.5 kOe의 보자력과 55 %와 45 %의 배향도를 보여 우수한 특성을 보여준다. 이는 분해 반응이 적절히 일어나면서 재결합된 결정립이 모상결정립의 배향을 유지하면서 재결합되었기 때문이다.

분해 수소압력이 1.0 kgf/cm^2 로 증가하면 보자력은 약 9 kOe까지 향상하게 되지만 지나치게 분해가 진행되어 재결합하는 미세한 결정립은 더 이상 모상결정립의 결정배향과는 상관없

는 무질서한 배향을 갖게 되어 배향도는 거의 0 %에 가까운 등방성을 보이고 있다.

Fig. 17은 분해 시간을 60 분, 240 분, 480 분으로 증가시켜 HDDR 처리한 분말재료에 대한 감자곡선으로서 분해 시간에 따른 분말의 배향도 변화를 나타내고 있다.

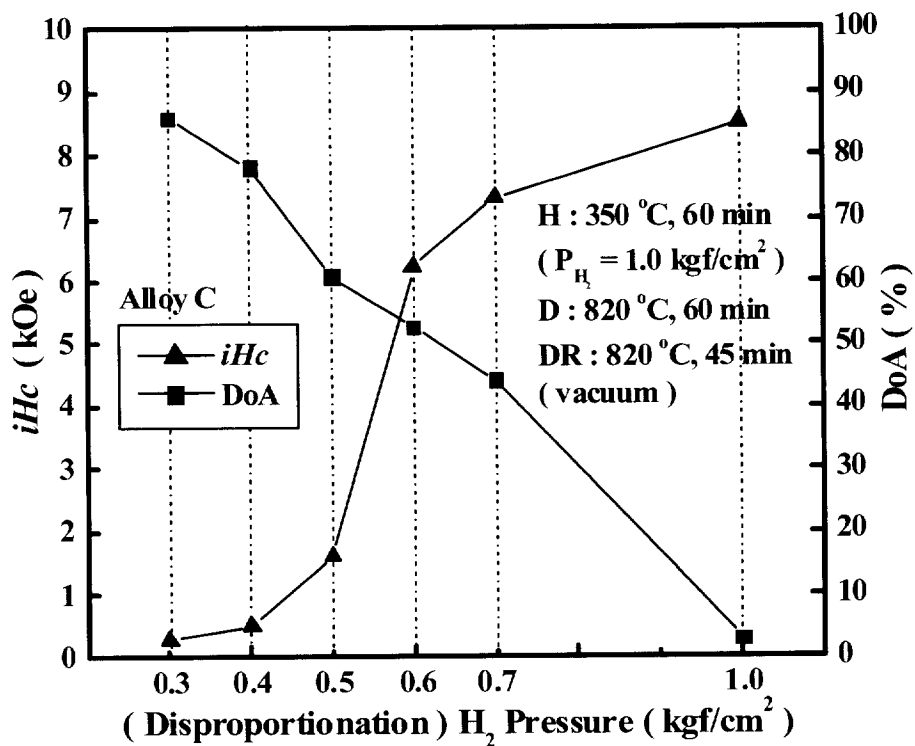


Fig. 16. Variations of magnetic properties(iH_c and DoA) with varying the disproportionation hydrogen pressure for the HDDR-treated alloy C.

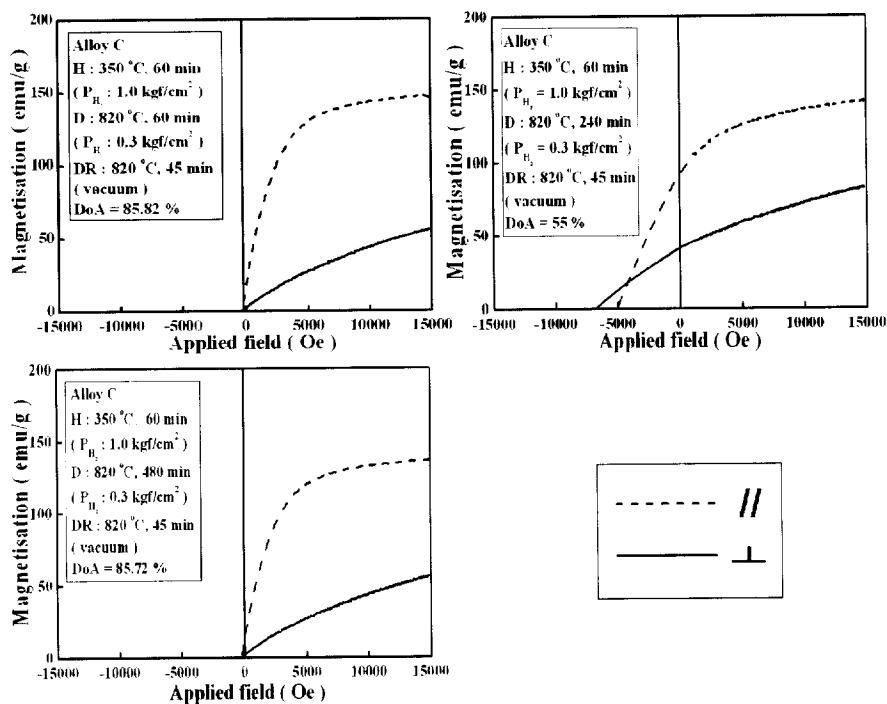


Fig. 17. Variations of demagnetisation curves with varying the disproportionation hydrogen pressure for the HDDR-treated alloy C.

Fig. 18과 Fig. 19는 합금C의 HDDR 처리에서 분해 시간이 보자력과 배향도에 미치는 영향을 나타내고 있다. 동일한 HDDR 조건에서 분해 시간이 증가하면 보자력은 향상되나 배향성의 저하로 인한 이방성의 감소가 나타나는 것을 알 수가 있었다.

이상의 결과는 합금C의 HDDR 처리에서 보자력을 높이기 위해서는 분해에 필요한 수소압력과 분해 시간은 가급적 높고 길어야하지만 이방성을 높이기 위해서는 분해에 필요한 수소압력과 분해 시간을 낮고 짧게 유지해야한다는 것을 의미하는 것이기도 하다. 따라서 Nd-Fe-B계 합금을 HDDR 처리하여 우수한 특성의 이방성분말을 얻기 위해서는 분해 수소압력과 온도 및 시간을 정밀하게 조절하여 공정을 최적화해야 함을 확인 할 수 가 있었다.

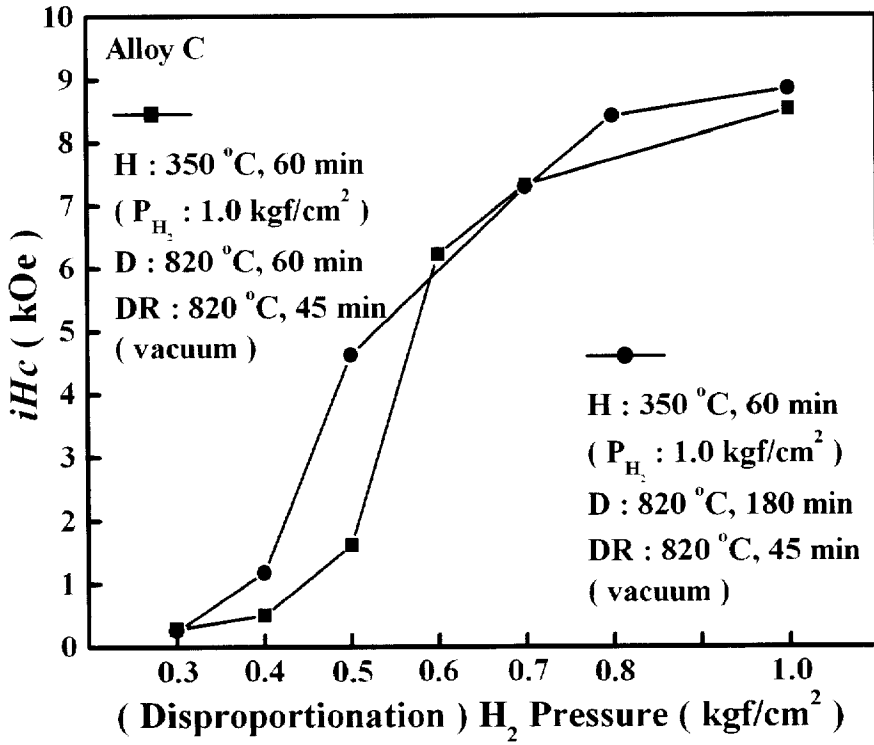


Fig. 18. Variations of coercivity(iH_c) with varying the hydrogen pressure for the disproportionation for the HDDR-treated alloy C.

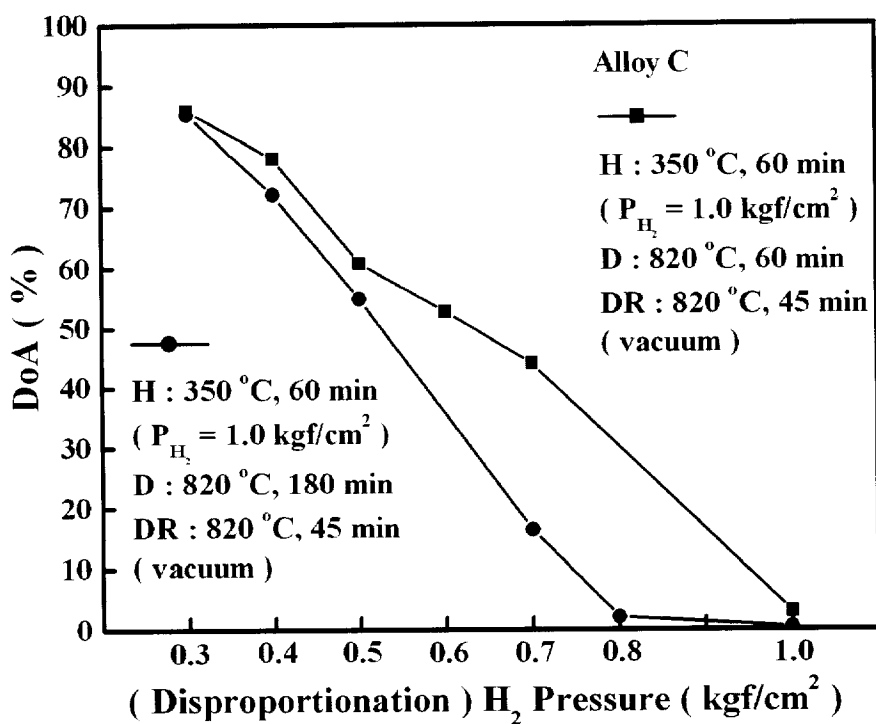


Fig. 19. Variations of degree of alignment(DoA) with varying the hydrogen pressure for the disproportionation for the HDDR-treated alloy C.

5. 결론

Nd-Fe-B계 주조합금을 다양한 수소압력의 조건으로 이방성 HDDR 처리한 후 자기적 특성을 조사하였으며 본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었을 수 있었다.

1. 합금 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{81.4}\text{B}_6$, $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{68.7}\text{B}_6\text{Co}_{11.0}\text{Ga}_{1.0}\text{Zr}_{0.1}$ 의 수소에 대한 분해 특성을 조사한 결과에서 육원계 합금 $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{68.7}\text{B}_6\text{Co}_{11.0}\text{Ga}_{1.0}\text{Zr}_{0.1}$ 는 삼원계 합금 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{81.4}\text{B}_6$ 에 비하여 수소 분위기중 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상의 안정성이 향상되어 분해 속도가 크게 감소하는 것을 알 수가 있었다. 이러한 낮은 분해 특성으로 인하여 HDDR 처리한 합금 $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{68.7}\text{B}_6\text{Co}_{11.0}\text{Ga}_{1.0}\text{Zr}_{0.1}$ 분말은 합금 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{81.4}\text{B}_6$ 분말에 비하여 높은 이방성을 보였다.

2. 높은 보자력과 이방성을 겸비한 우수한 Nd-Fe-B계 HDDR 분말을 얻기 위해서는 합금의 개량과 함께 HDDR 처리 과정에서 분해에 필요한 수소압력과 온도 및 시간을 정밀하게 조절하여야 함을 확인할 수 있었다.

3. Co, Ga, Zr과 같은 첨가 원소가 함유된 육원계 합금 $\text{Nd}_{12.6}\text{Fe}_{68.7}\text{B}_6\text{Co}_{11.0}\text{Ga}_{1.0}\text{Zr}_{0.1}$ 을 분해에 필요한 수소압력으로 제어하여 HDDR 처리하면 보자력이 5 kOe 이상이면서 60 % 이상의 배향도를 갖는 이방성이 우수한 Nd-Fe-B계 자성분말을 제조할 수 있었다.

참고문헌

- [1] I. R. Harris, *Proc. 12th Int. Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications, Canberra, July 1992*, p. 347 (1992).
- [2] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, and F. E. Pinkerton, *J. Appl. Phys.* 55, 2078 (1984).
- [3] L. Schultz, K. Schnitzke, and J. Wecker, *J. Magn. Magn. Mater.* 83, 254 (1990).
- [4] V. Neu, U. Klement, R. Schafer, and L. Schultz, *Mater. Lett.* 26, 167 (1996).
- [5] W. F. Miao, J. Ding, P. G. McCormick, and R. Street, *J. Appl. Phys.* 79, 2079 (1996)
- [6] W. Kszuwara, M. Leonowicz, M. Psoda, C. Harland, and H. A. Davies, *Proc. 16th Int. Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications, Senda, Japan, 2000*, p. 669 (2000)
- [7] C. Mishima, N. Hamada, H. Mitarai and Y. Honkura, *The Japan Institute of Metals*, p. 873(2000)
- [8] Proceedings of the 2nd Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing Edited by K. S. Shin, J. K. Yoon and S. J. Kim, 1995. The Korean Institute of Metals and Materials, 1995.
- [9] O. Gutfleisch, K. Khlopkov, A. Teresiak, K.-H. Müller, G. Drazic, C. Mishida, and Y. Honkura, *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, VOL. 39, NO. 5, SEPTEMBER (2003).
- [10] H. Nakamura, K. Kato, D. Book, S. Sugimoto, M. Okada and M. Homma, *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, VOL. 35, NO. 5, SEPTEMBER (1999)
- [11] P. Nakayama, T. Takeshida, *J. Alloys and Compounds*, 193, (1993), p. 259.
- [12] T. Tomida, N. Sano, K. Hanafusa, H. Tomizawa, and S. Hirose, "Intermediate hydrogenation phase in the hydrogenation-disproportionation-de

- sorption-recombination process of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -based anisotropic magnets," *Acta Mater.*, vol.47, p. 875, 1999.
- [13] O. Gutfleisch, B. Gebel, and N. Mattern, " Texture in tenary $\text{Nd}_{16.2}\text{Fe}_{78.2}\text{B}_{5.6}$ powder using a modified hydrogenation-disproportionation-desorption-recombination process." *J. Magn. Magn. Mat.*, vol. 210, p. 5, 2000.
- [14] O. Gutfleisch, A. Teresiak, B. Gebel, K. H. Müller, N. B. Cannesan, D. N. Brown, and I. Harris, "Metastable borides and the inducement of texture in $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -type magnets produced by HDDR Nd-Fe-B powders," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 35, p. 247, July 2001.
- [15] H. Nakamura, K. Kato, D. Book, S. Sugimoto, M. Okada and M. Homma, "A thermodynamic study of the HDDR conditions necessary for anisotropic Nd-Fe-B powders", *Proc. 15th Int. Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications*, Dresden, (1998), p. 507-516.
- [16] S. Sugimoto, N. Koike, D. Book, T. Kagotani, M. Okada, K. Inomata, M. Homma, *Journal of Alloys and Compounds*, 330-332 (2002) 892-896.
- [17] T. Takeshita and R. Nakayama, *Proc. 10th Int'l Workshop on Re Magnets and Their Application*, Kyoto, 1989, p. 551.
- [18] P. J. McGuinness, X. J. Zhang, X. J. Yin and I. R. Harris, *J. Less-Common Metals*, 158, (1990), p.359.
- [19] O. Gutfleisch, I. Harris, 15th Inter. Workshop. on RE Magnets & their Applications (1998) 487.
- [20] P.J. McGuinness, C sort and I. R. Harris, *IEEE Trans. Mag*, 28, (1992), p. 2160.
- [21] R. Nakayama, T. Takeshita, M. Itakura, N. Kuwano and K. Oki, *J. Appl. Phys.*, 76 (1994), p. 412.
- [22] R. Nakayama and T. Takeshida, *J. Appl. Phys*, 70, (1991), 3370.
- [23] A. Fujita and I. R. Harris, *IEEE Trans. Magn.*, 30, (1994), p. 860.
- [24] M. Uehara, H. Tomizawa, S. Hirose, T. Tomida and Y. Maehara, *IEEE Trans. Mag.*, 29, (1993), p. 2770.

학술 활동

1. 김정환, 정인철, 권해웅

"Mechanical milling 한 Nd-Fe-B 분말의 hot-pressing에 의한 nano 결정립구조의 bulk 재료 제조"

한국자기학회 2003 하계학술발표대회, 부산 해운대, 6월 19-21일, 2003년.

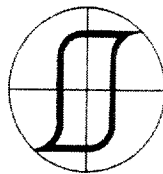
2. 김정환, 권해웅

"*d*-HDDR법을 이용한 이방성 Nd-Fe-B 재료분말재료의 제조"

한국자기학회 2004 하계학술발표대회, 경남 통영, 6월 10-12일, 2004년.

사단법인 한국자기학회

2003년도
학계학술연구발표회 및 한·일공동심포지엄



일 시 : 2003. 6. 19(목) ~ 21(토)

장 소 : 한화리조트 (부산 해운대구)

주 최 : 한국자기학회

후 원 : 한국학술진흥재단

한국과학기술단체총연합회

Mechanical milling한 Nd-Fe-B 분말의 hot-pressing에 의한 nano 결정립구조의 bulk 재료 제조

부경대학교 신소재공학부
김정환, 정인철, 권해웅

Feasibility Study of Hot-pressing of Mechanically Milled Nd-Fe-B Powder for Preparation of Nanograined Bulk Material

School of Materials Science and Engineering, Pukyong National University,
Busan, 608-739, Korea
J. H. Kim*, I. C. Jung, H. W. Kwon

1. 서론

나노 결정립 구조로 된 Nd-Fe-B 재료는 조대한 결정립으로 구성된 재료에 비하여 여러 가지 우수한 자기적 특성을 갖는 것으로 알려져 있다. 나노 결정립 구조의 Nd-Fe-B 재료를 제조하기 위한 방법으로는 급랭응고법이 가장 널리 이용되고 있다. 그러나 최근에 와서, 이 급랭응고법 외에 mechanical milling법도 나노 결정립 구조의 Nd-Fe-B 재료를 제조하는 효과적인 방법으로 많이 연구되고 있다. mechanical milling법에서는 필요한 조성을 갖는 pre-alloy lump를 고에너지의 mechanical milling으로 amorphous화 하고, 이를 열적으로 annealing 하여 다시 결정화 한다. 이때 결정화된 자성상의 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 결정립은 나노 크기의 결정립으로 결정화되어 우수한 자기적 특성을 보이게 된다. 지금까지 연구되고 있는 나노 결정립 구조의 Nd-Fe-B 재료는 대부분이 분말 형태로서 분말을 bulk화 하는 것에 관한 연구는 그다지 수행되지 않았다. 본 연구에서는 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ pre-alloy를 고 에너지로 mechanical milling하여 재료 전체를 amorphous화 한 후 이를 고온에서 hot-pressing하여 bulk상의 나노 결정립상을 갖는 Nd-Fe-B 재료를 제조하여 그 자기적 특성을 조사하고 bulk화 가능성을 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 pre-alloy는 $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ 조성으로, 합금은 유도 용해로를 이용하여 제조하였으며, 제조된 합금 ingot는 Ar gas 분위기 하에서 1070 °C에서 72시간 동안 균질화 처리를 하였다. 균질화 처리한 합금 ingot는 파

쇄하여 약 100 μm 이하의 조대한 분말로 가공하였다. 이 분말을 shaker mill을 이용하여 48시간 동안 mechanical milling하였다. mechanical milling시 합금분말은 밀링 볼과 원료분말의 무게비로 20 : 1이 되도록 vial에 장입하였다. 원료분말과 밀링 볼이 장입된 vial 내부를 진공으로 한 후, 고순도의 Ar gas로 충전하여 밀링을 하였다. 밀링이 완료된 분말은 회수하여 ring상의 Cu constrain에 넣은 후 hot-pressing 장치의 상, 하 punch 사이에 두고 소정의 압력을 가한 후 유도 코일을 이용해서 소정의 온도로 필요한 시간 동안 가열하여 bulk화 시켰다. hot-pressing된 bulk 재료의 상분석은 XRD(Cu-K α)를 이용하였으며, 미세조직은 SEM 및 TEM을 이용하여 조사하였다. hot-pressing 재료의 자기적 특성은 VSM(최대자장 15 kOe)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

48시간 동안 mechanical milling한 pre-alloy는 amorphous 상으로 변환되었다. 이 amorphous 재료는 500 $^{\circ}\text{C}$ - 700 $^{\circ}\text{C}$ 온도 범위에서 40분 동안 hot-pressing 함으로써 결정화되는 동시에 consolidation도 이루어졌다. 그러나, 500 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도 범위에서 hot-pressing한 경우는 고밀도의 bulk화가 이루어지지 못하고 loose compact 형태가 되었다. 그러나 600 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 hot-pressing한 재료는 고밀도의 bulk화가 이루어졌다. hot-pressing한 재료의 hot-pressing 온도에 따른 보자력의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이, hot-pressing한 재료의 보자력은 hot-pressing 온도와 더불어 점차 증가하여 650 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 포화상태에 이르고 있다. 지나치게 낮은 hot-pressing 온도인 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 약 6 kOe의 낮은 보자력이 얻어지는 것은, 낮은 온도로 인하여 amorphous 재료의 결정화가 완벽하게 이루어지지 않았기 때문으로 생각된다. 550 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 8 - 9 kOe의 높은 보자력이 얻어지는 것은 hot-pressing 동안 결정화가 충분히 이루어졌고, 결정화된 결정립의 크기가 대단히 미세하기 때문인 것으로 생각된다. hot-pressing한 bulk 재료가 자기적으로 이방성을 갖는지의 여부를 확인하기 위하여, 얻어진 bulk 재료를 다시 조대한 분말로 분쇄한 후 자장을 가하여 자기적 배향을 시켰다. 배향시킨 분말재료 시험편에 대하여 배향 방향과 평행한 방향 및 이에 수직인 방향으로 demagnetisation curve를 측정하여 bulk 재료의 이방성을 조사하였다. 그림 2에서 보는 바와 같이 배향 방향과 평행한 방향에서 측정된 잔류자화 값이 자기적 배향 방향에 수직인 방향에서 측정되는 잔류자화 값보다도 다소 높게 나타나고 있다. 이는 mechanical milling 후 hot-pressing한 bulk 형태의 나노 결정립 구조를 갖는 Nd-Fe-B 재료가 약간의 이방성을 가

짐을 의미하는 것으로 볼 수 있다. 이 이방성의 발생 원인은 hot-pressing 중 결정화되는 결정립들이 가해지는 압력의 작용으로 부분적으로 배향되었기 때문으로 추측된다.

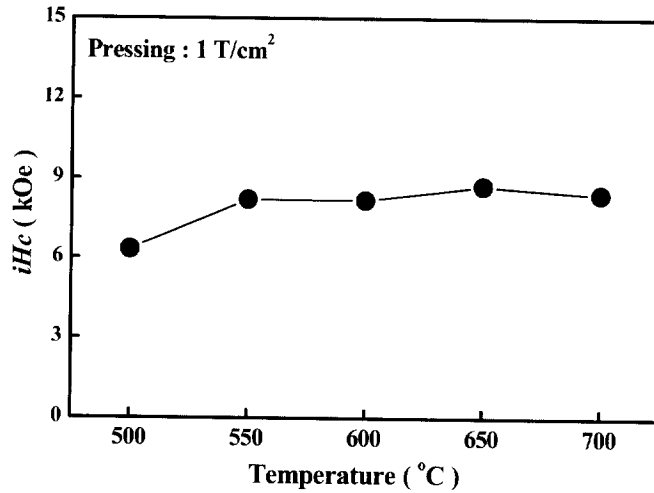


Fig. 1. Variation of the intrinsic coercivity the hot-pressed Nd-Fe-B material as a function of pressing temperature.

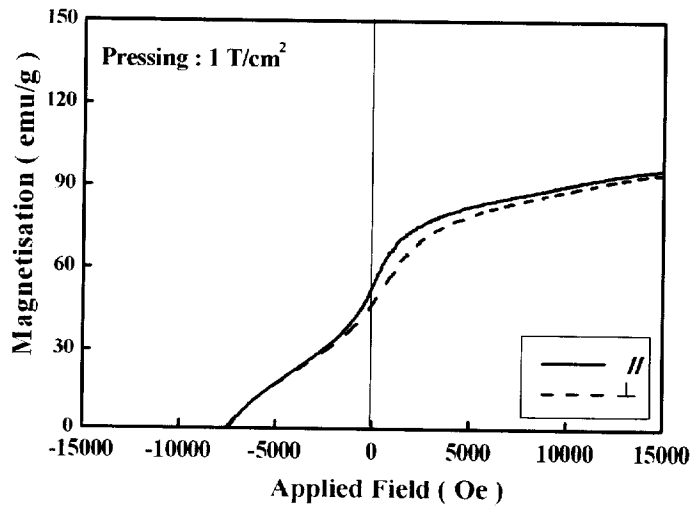
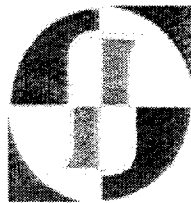


Fig. 2. Demagnetisation curves of the aligned powder from hot-pressed bulk Nd-Fe-B material measured along the aligning direction and transverse to it.

1. 한국자기학회 2003 하계학술발표대회, 부산 해운대, 6월 19-21일, 2003

사단법인 한국자기학회

2004년도
하계학술연구발표회 및
국제나노정보융합기술워크샵



일시 : 2004. 6. 10(목) ~ 6. 12(토)

장소 : 충무마리나리조트 (경남 통영 소재)

주최 : 한국자기학회

나노정보소재합성기술개발사업단

후원 : 한국학술진흥재단

한국과학기술단체총연합회

한국과학기술연구원(KIST)

***d*-HDDR법을 이용한 이방성 Nd-Fe-B 재료분말의 제조**

부경대학교 신소재공학부

김정환, 권해웅

Feasibility Study of *d*-HDDR for Preparation of Anisotropic Nd-Fe-B Powder

School of Materials Science and Engineering, Pukyong National University,

Busan, 608-739, Korea

J. H. Kim*, H. W. Kwon

1. 서론

수소의 흡수 및 분해를 이용하는 HDDR process는 조대한 결정립으로 구성되어 보자력을 보이지 않는 주조 상태의 Nd-Fe-B-type 합금을 미세한 결정립의 재료로 변환시켜 고보자력의 자성분말을 제조하는데 효과적으로 이용되고 있다. 특히, 수소화 단계 이후 분해 초기 단계에서의 낮은 수소 압력을 도입함으로써 분해 반응의 속도를 조절하여 재결합된 결정립이 모 결정립의 결정배향을 유지하도록 하는 소위 *d*-HDDR 기술이 개발되어 이방성 Nd-Fe-B 자성분말을 얻는 유용한 방법으로 기대를 모으고 있다. 본 연구에서는 합금의 조성과 첨가제, 그리고 분해 초기단계에 도입되는 수소 압력의 변화에 따른 이방성 및 자기적 특성의 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에는 아래의 Table.1에 나와 있는 3종류의 합금을 사용하였으며, 합금은 유도용해로를 이용하여 제조하였다. 제조된 합금 ingot는 Ar gas 분위기 하에서 1070 °C에서 72시간 동안 균질화 처리를 하였다. 균질화 처리한 합금A, B, C ingot는 파쇄하여 직경이 약 0.5~1.0 mm 크기의 조대한 분말로 가공하였다. 이 분말은 반응로 내의 압력이 6×10^{-6} mbar의 진공도에 도달하게 한 후 350 °C에서 1.0 kgf/cm²의 수소압을 도입하여 60 min 동안 유지한 후 7 °C/min의 일정한 속도로 분해온도를 향해 가열되는 중에 수소화를 유도하였다. 이후에 분해 온도인 820 °C에서 다양한 수소압(합금AB : H₂=0.1-1.0 kgf/cm², 합금C : H₂=0.3-1.0 kgf/cm²) 분위기로 제어한 후 소정의

시간동안 분해를 유도하였다. 분해 실시 후 동일한 온도인 820 °C에서 소정의 시간동안 분위기를 진공으로 하여 흡수된 수소를 탈 gas함과 동시에 분해상들 사이에서 재결합이 일어나도록 유도하였다. 균질화 처리한 합금 A,B,C의 수소와의 반응성은 TPA와 DTA를 이용하여 분석하였으며, 상분석은 XRD(Cu-K α)를 이용하여 확인하였고 미세조직은 HRSEM을 이용하여 조사하였다. d-HDDR 재료의 자기적 특성은 VSM (최대자장 15 kOe)을 이용하여 측정하였다.

Table.1. Chemical compositions of the alloys (at %)

	Nd	Fe	B	Co	Ga	Zr
alloy A	15	77	8	-	-	-
alloy B	12.6	81.4	6	-	-	-
alloy C	12.6	68.7	6	11.0	1.0	0.1

3. 결과 및 고찰

A, B, C 합금들에 대한 DTA와 TPA를 이용한 수소 반응성 조사 결과, Co, Ga, Zr등이 첨가된 합금C는 그렇지 않은 합금A, B에 비하여 분해속도가 현저하게 느리므로 분해를 위해서는 높은 수소압력과 온도 및 긴 시간이 필요하였다. Fig.1은 합금C의 수소 압력에 따른 보자력과 이방성의 정도(DoA)를 보여주고 있다. 합금C를 0.3 kgf/cm²의 비교적 낮은 분해 압력에서 분해 시켰을 경우 분해가 완전하게 일어나지 못하여 분해 전 초기모상의 결정배향과 같은 이방성을 보이며, 또한 분해에 필요한 임계압력에 크게 미치지 못해 재결합 후 조대한 결정립의 형성으로 인해 보자력이 현저하게 낮았다. 그에 비해 충분히 높은 수소압력, 1.0 kgf/cm²으로 분해 시킨 경우에는 재결합 단계에서 미세한 결정립이 형성되어 합금C의 보자력이 크게 향상되었다. 그러나, 높은 수소압력은 초기모상의 배향성을 잃게 하여 등방성을 보이는 원인이 된다. Fig. 2에서는 0.7 kgf/cm²의 수소압력에서 분해 후 재결합한 샘플의 Demagnetisation curve를 보여주고 있으며, 이 그림에서는 적절히 낮은 수소압력을 도입함으로써 고보자력을 얻을 수 있으며, 또한 DoA(자장방향과 평행한 방향(straight-line) 대 수직 방향(dot-lone)의 잔류 잔화 값의 비로서 나타내어지는 이방성의 정도)가 약 44 %인 이방성을 나타냄으로서 초기모상의 결정배향을 유지하는 이방성 자성 분말을 제조하는 것이 가능하다는 것을 보여준다.

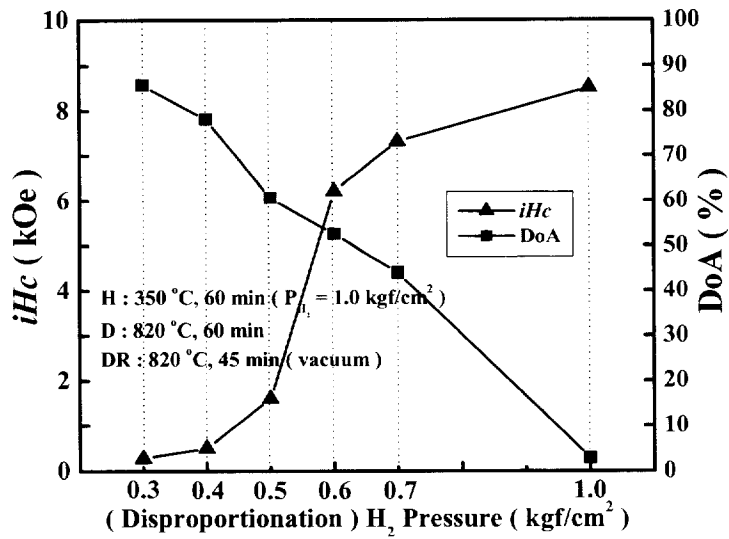


Fig. 1. Dependence of the magnetic properties of $Nd_{12.6}Fe_{68.7}B_6Co_{11.0}Ga_{1.0}Zr_{0.1}$ (alloy C) powder on the hydrogen pressure.

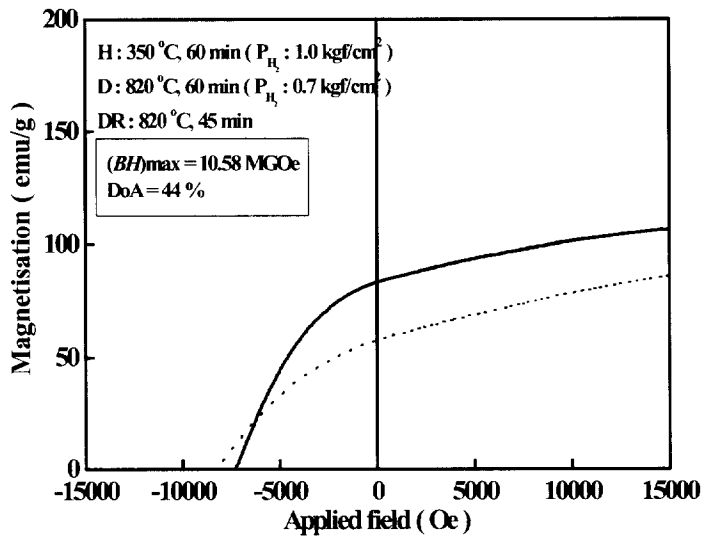


Fig. 2. Demagnetisation curve of magnetically easy (straight-line) and hard (dot-line) direction of $Nd_{12.6}Fe_{68.7}B_6Co_{11.0}Ga_{1.0}Zr_{0.1}$ (alloy C) powder.

2. 한국자기학회 2004 하계학술발표대회, 경남 통영, 6월 10-12일, 2004년.

감사의 글

대학원을 마치기까지 멀리서 항상 저를 위해 기도해 주신 어머니, 아버지께 먼저 감사하다는 말씀을 올립니다.

학부 3 학년 시절은 저에게 정말 갈등이 많았던 시기였습니다. 그런 저에게 새로운 목표와 잡념을 있게 해준 곳이 바로 자성재료 실험실이었습니다. 그동안 저는 실험실에 대한 막연한 동경심을 가지고 있었습니다. 마침 우연한 기회에 권해웅 교수님께서 연구 중 이시던 전자 및 자성재료 실험실에 입문하게 되었습니다.

공과 대학생이라면 손으로 만져보고 그리고 이론과 경험을 바탕으로 해야 한다고 항상 강조하신, 지도교수님이신 권해웅 교수님께 진정으로 존경과 감사의 말씀을 드립니다.

교수님께 꾸지람도 많이 들었지만 그래도 제 인생에서 가장 뜻깊은 시간으로 기억될 것입니다. 저의 20대를 자성실험실에서 진정한 학자이신 권해웅 교수님을 보필 할 수있었다는 것에 크나큰 영광으로 생각하며 항상 교수님을 잊지 않고 지금의 실험실 생활을 기초로 하여 앞으로도 사회에서 열심히 생활하겠습니다. 교수님 정말 감사합니다.

그리고 많은 격려와 조언들 이런 눈에는 보이지는 않지만 무언의 힘을 주었던 대학원 동기들인 한성, 청우, 김인. 이들과 같이 함께 한 시간들을 영원히 간직하며 고맙다는 인사를 하고 싶습니다. 그리고 실험실 후배인 인철이, 민선이, 그리고 막내 종수에게 앞으로 E.M.M.G Lab.을 부탁하며 교수님 말씀 잘 듣고 책임감있는 대학생활과 실험실생활을 당부합니다. 후배들에게 선배로서 잘 대해주지 못한것에 대한 아쉬움과 미안함을

전합니다. “훗 날, 다시 만나면 소주 한잔 나누자꾸나.”

1 년동안 같이 학과사무실 조교로 근무했던 병찬이 형님에게도 감사의 마음을 전합니다. 많이 부족하고 서툴렀던 저에게 선배로서 그리고 형님으로서 항상 든든하게 받쳐주었던 그 넉넉한 마음 잊지 않겠습니다. 학과사무실에도 많이 정이 들었는데 말입니다. 또한 같이 1 년동안 근로학생을 했던 창호, 승표, 보경이 그리고 민선이..다들 고생 많았다. 그리고 같이 졸업하지는 못하는 동하형.. 동하형도 꼭 졸업 잘 하기를 바랍니다.

끝으로 학부 4년, 대학원 2년 동안 저희를 가르쳐 주신 재료공학과와 의 모든 교수님들 (배차현 교수님, 정호신 교수님, 문창권 교수님, 박화순 교수님, 남기우 교수님, 정해용 교수님, 박찬 교수님, 안용식 교수님, 김부안 교수님, 안병현 교수님, 최희락 교수님)께도 이 페이지를 빌어 감사의 말씀을 전합니다. 2005년 새해에는 모든 분들의 소망이 이루어지기를 바랍니다.