

핫프레스 및 다이업셋한 미슈메탈-페로보론 영구자석에 관한 연구

고관영* · H. J. Al-Kanani* · 조성국** · 최원정*** · 김상길****

(2000년 6월 30일 접수)

Hot-Pressed and Die-Upset Mischmetal-Ferroboron Permanent Magnets

K. Y. Ko, H. J. Al-Kanani, S. K. Cho, W. J. Choi and S. K. Kim

Abstract

The magnetic and metallurgical characteristics of Mischmetal(MM)-Ferroboron(FeB) permanent magnets have been investigated by X-ray diffractometer, scanning and transmission electron microscope and vibrating sample magnetometer under hot-pressing and die-upsetting process. The best magnetic properties obtained in these studies were $H_c=5.8$ kOe, $B_r=5.0$ kG with $(BH)_{max}=7.6$ MGOe for melt-spun ribbons, $H_c=3.0$ kOe, $B_r=4.6$ kG with $(BH)_{max}=2.9$ MGOe for hot-pressed magnets and $H_c=1.8$ kOe, $B_r=5.5$ kG with $(BH)_{max}=4.1$ MGOe for die-upset magnets. The higher magnetic properties in die-upset magnets were resulted from alignment of the c-axis along the die-upsetting direction.

Key Words : Hot-press, Die-upset, Mischmetal, Permanent magnet

1. 서 론

풍부하고 저렴한 여러 희토류 원소들로 구성된 미슈메탈(Mischmetal:MM)과 페로보론(Ferroboron:FeB)은 가격 대비 성능면에서 페라이트계 영구자석과 경쟁할 수 있는 저가의 희토류 영구자석을 제공할 수 있다. 특히, 미슈메탈의 주 원소인 La와 Ce는 정방정 화합물 $R_2Fe_{14}B$ (R: 희토류 원소) 구조를 형성하지만⁽¹⁾, 결정학적 이방성은 $Nd_2Fe_{14}B$ 와 비교하여 매우 낮다⁽²⁾. La와 Ce를 포함한 $(La_{1-x}Ce_x)_2Fe_{14}B$ 합금에서의 결정자기이방성은 $x=0.6$ 에서 최고값을 보여준다⁽³⁾. 이 값(La/Ce=0.34)은 미슈메탈에서

주성분으로 포함하고 있는 La과 Ce의 비(=0.50)와 비슷하다.

이를 토대로 Yamasaki 등⁽⁴⁾은 급속응고한 $(MM)_{16}Fe_{75}B_9$ 합금에서 휠 속도(wheel velocity)가 20 % 일 경우에 $H_c=9.4$ kOe, $B_r=6.2$ kG, $(BH)_{max}=8.1$ MGOe의 자기적 특성을 보여주고 있다. 또한, Ko 등⁽⁵⁾은 급속응고한 MM-FeB 합금계는 휠 속도가 20~30 % 일때 $H_c=5.7\sim 5.8$ kOe, $B_r=5.0\sim 7.9$ kG, $(BH)_{max}=7.6\sim 8.9$ MGOe를 보여 주었다. 위에서 언급한 MM-Fe-B(FeB) 합금계의 연구는 단물법으로 제조한 급냉리본에 관한 결과이므로 이를 산업분야에 적용하기 위해서는 벌크상태의 영구자석을 제

* 영국 Salford 대학교 물리학부 Joule Lab, 울산과학기술대학 기계학부

** 울산대학교 재료공학과

*** 새원기술

**** 경신기계공업(주) 충남대학교 기계공학과 대학원

조하여 자기적 특성을 조사할 필요가 있다.

또한, MM-Fe-B 합금계 영구자석은 전자산업분야에서의 실질적 응용성⁽⁶⁾에도 불구하고 이에 관한 연구는 매우 드문 실정이다. 한편, 급냉리본을 파쇄한 분말을 사용하여 벌크형 영구자석을 제조하는 방법에는 등방성 자석인 경우에 핫프레스 방법, 이방성 자석인 경우에는 다이업셋 방법을 이용하고 있다⁽⁷⁾.

본 연구에서는 핫프레스 및 다이업셋 방법을 이용하여 제조한 MM-FeB 합금계 영구자석의 자기적 특성 및 조직학적 특성을 X-선 회절기, 진동시료형 자력계, 광학현미경 및 투과전자 현미경을 이용하여 조사하였다.

2. 실험 방법

MM-FeB계 합금은 Table 1에 보여준 화학조성을 갖는 미슈메탈(MM)과 페로보론(FeB)을 갖고서 진공아르곤 아르코에서 제조하였으며, 화학조성은 Table 2와 같다.

Table 1 Chemical analyses of mischmetal and ferroboron

Ferroboron(FeB)					
Elements	Fe	B	C	Si	Al
Weight %	85.5	9.0	1.0	4.0	0.5

Mischmetal(MM)						
Elements	Ce	La	Nd	Pr	Fe	Ba
Weight %	51.90	26.09	14.25	5.33	1.43	0.12

* Others:0.88

Table 2 Chemical analyses of alloys fabricated

Specimens	MM	Fe	B
MM-FeB	12.5	78.9	8.6
	15.0	77.0	8.0

급냉리본은 고진공(10^{-6} torr) 고주파유도로에서 Cu 휠($\Phi=200$ mm)을 사용하여 아르곤 가스 분위기하에서 제조하였다. 이때 휠 속도는 10~45 % 범위에서 변화시켰으며, 리본의 두께 및 폭은 휠 속도에 따라 변화하지만 각각 약 25~40 μ m 와 2~3mm 정도이었다. 핫프레스 자석 제조에 필요한 분말은 휠 속도가 약 40 % 에서 제조한 리본을 약 150 μ m 이하로 분쇄하여 사용하였다. 핫프레스 자석은 자체 제작한 원형 급형을 이용하여 아르곤 가스분위기하에서 약 700 °C에서 100 MPa의 압력을 약 2~5 분정

도 가하여 원통형($\Phi=8$ mm, $h=4\sim5$ mm)으로 제작하였다. 다이업셋 자석은 지름이 20mm의 원형다이를 이용하여 약 730 °C에서 350 MPa의 압력을 가하여 제작하였다. MoS₂ 윤활제가 분말의 가압시에 펀치 및 다이에 고착하는 성질을 방지하기 위하여 사용하였다. 자기적 특성은 진동시료형 자력계(VSM, Manchester University, UK) 및 B-H Tracer를 사용하여 제조한 자석을 약 2~3 kOe 의 자기장을 가지고 예비포화 시킨 후 측정하였다. 결정구조 및 결정자기이방성 상태는 X-선 회절기를 이용하여 조사하였다. 상의 분석 및 조직은 투과전자 현미경(HB601 STEM, Liverpool University, UK) 및 electron probe micro-analyzer(EPMA)을 이용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 휠 속도의 변화에 따른 급냉리본의 X-선 회절 패턴을 보여주고 있다. 주상은 정방정 R₂Fe₁₄B 상으로 나타났으며 격자상수는 약 a=8.77Å, c=12.20Å이었다.

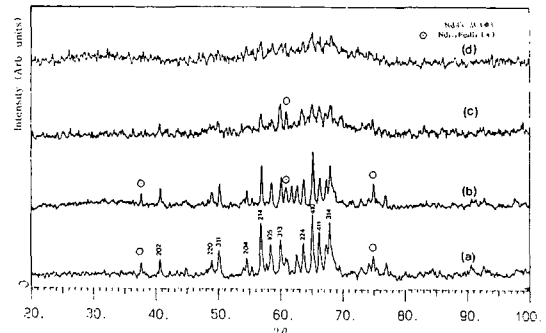
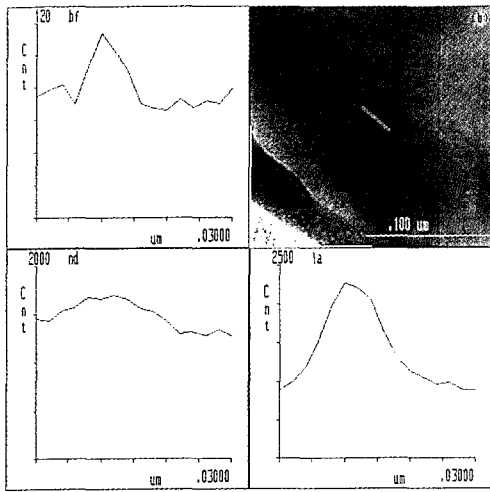


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of melt-spun ribbon with wheel velocity (a) 10m/sec, (b) 20m/sec, (c) 25m/sec, (d) 40m/sec.

또한, 휠 속도가 증가함에 따라 피크강도는 급격히 감소하여 비정질 상태로 진행하고 있음을 알 수가 있으며 완전한 비정질상태는 휠 속도가 약 40 % 이상에서 보여주었다. Fig. 2(a)는 휠 속도가 약 20 %에서 제조한 급냉리본의 투과전자 현미경 사진으로서 결정립들은 크기가 약 30~100nm 범위에 속하며 방향은 무질서하게 형성되어 있음을 알 수가 있다. 특히, 일부 결정립들은 핫프레스한 Nd-Fe-B 자석⁽⁸⁾에서 보여주는 날카로운 결정립계를 갖는 다각형 구조형태를 보여주었다. 이 현상은 곡선의 결정립계를 갖는 거의 구형의 결정립을 보여주는 Nd-Fe-B 급냉리본의 특성⁽⁹⁾과는 전혀 상반된 결과를 보여주고 있다.



(a)



(b)

Fig. 2 (a) Transmission electron microscopy and microanalyses at triple junction of melt-spun ribbon with wheel velocity of about 25m/sec

Fig. 2(b)는 투과전자 현미경의 EPMA 결과를 보여주고 있으며 삼각점(triple junction)으로 나타난 R-Fe-B 상은 기지(matrix)상보다 La 조성이 매우 높은 특성을 보여주고 있다. Fig. 3은 핫프레스 및 다이업셋 자석의 X-선 회절 패턴을 보여주고 있다. 거의 모든 피크는 격자상수가 약 $a=8.81\text{\AA}$, $c=12.21\text{\AA}$ 인 정방정 $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상과 일치하였다. 또한, 다이업셋 자석은 핫프레스 자석에 비해 c-축 결정 이방성을 나타내는 (006) 피크가 매우 증가하고 있음을 알 수가 있다. 이 결과는 c-축 자기결정이방성이 다이업셋 과정에서 다이업셋 방향으로 발생하고 있다는 것을 보여주고 있다. X-선 회절 피크결과에서 정방정 $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상과 일치하지 않은 피크가 모든 시편에서 공통적으로 나타났으며 이는 Fig. 1과 2(b)에서 보여준 바와 같이 R-rich상/B-rich상에 속한다.

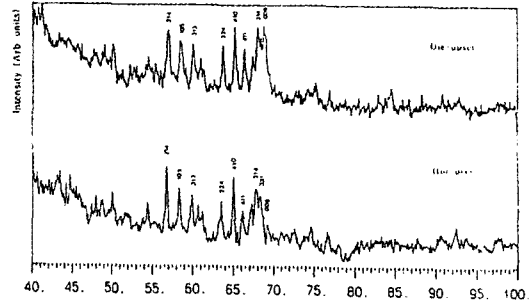


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of hot-pressed die-upset magnets

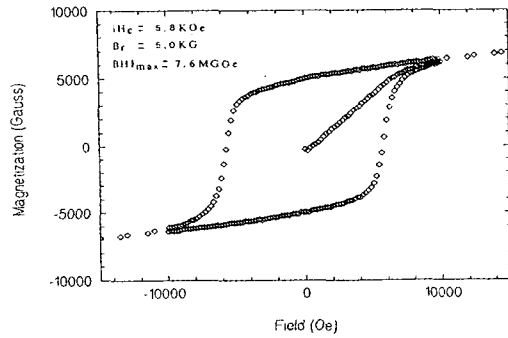


Fig. 4 Hysteresis loops of melt-spun $\text{MM}_{12.5}\text{Fe}$ ribbon with surface velocity of about 25m/s

Fig. 4는 $\text{MM}_{12.5}\text{Fe}_{78.9}\text{B}_{8.6}$ 급냉리본의 히스테리시스 곡선으로 $H_c=5.8\text{ kOe}$, $B_r=5.0\text{ kG}$, $(BH)_{\text{max}}=7.6\text{ MGOe}$ 의 자기적 특성을 보여주고 있다. 여기서 잔류자화에 대한 포화자화값의 비인 (M_r/M_s) 값은 0.6~0.8 범위에 존재하였으며 이 값은 (Ce, La)-Fe-B 리본⁽¹⁰⁾ 및 열처리한 $\text{MM}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ 리본⁽¹¹⁾의 자기적 특성보다 큰 값을 보여주고 있다. 이 결과에서 나타난 높은 잔류자화값은 페로보론에 함유된 Si이 초미세결정립⁽¹²⁾을 만드는 역할을 하기 때문인 것으로 사료된다. 그리고 보자력은 (Ce, La)-Fe-B 리본⁽⁴⁾에서 보고된 값과 비슷하였다. 핫프레스 자석의 밀도는 $7.23\text{ (g/cm}^3\text{)}$ 이고 다이업셋과정시 높이 감소는 약 9.7% 정도이었다.

Fig. 5는 핫프레스 및 다이업셋 자석의 광학 및 투과전자 현미경 사진으로서, 다이업셋 자석은 결정립들이 다이업셋 과정동안에 가압 방향에 수직으로 배향성을 나타낸다는 것을 보여주고 있다. Fig. 6은 핫프레스 및 다이업셋 자석의 감자곡선을 보여주고 있다. 핫프레스한 자석의 경우에는 자기적 특성값이 $H_c=3.0\text{ kOe}$, $B_r=4.6\text{ kG}$, $(BH)_{\text{max}}=2.9\text{ MGOe}$ 를 보여주고, 다이업셋한 자석의 경

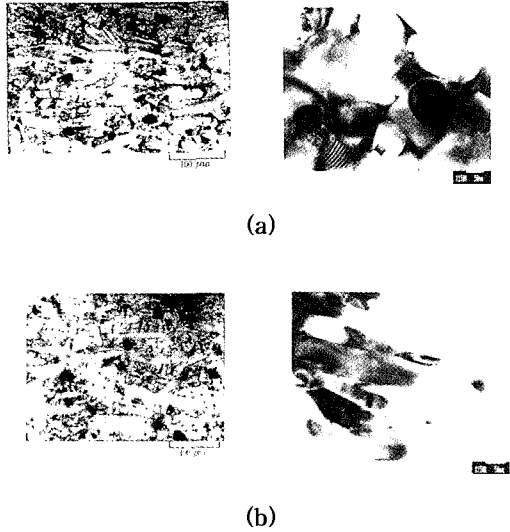


Fig. 5 Optical and STEM micrographs of (a) hot-pressed and (b) die-upset magnets

우에는 $H_c=1.8$ kOe, $B_r=5.5$ kG, $(BH)_{max}=4.1$ MGOe를 보여 주었다. 자기적 특성값들은 Table 3에 정리하였으며, 다이업셋 자석은 결정자기 이방성의 증가로 인하여 잔류자화는 핫프레스 자석에 비해 약 19.6 %정도 상승하였고, 보자력은 약 40 %정도 감소하였다. 본 연구에서 얻어진 자기적 특성값들은 페라이트 영구자석⁽¹³⁾보다 우수한 특성을 보여주고 있다. 그러므로, MM-FeB 영구자석 제조 방법에서 다이업셋 과정은 페라이트계 영구자석과 경쟁할 수 있는 이방성 MM-FeB 본드자석 제조의 유용한 도구로서 사용될 수 있다. 일반적으로, MM-FeB계 영구자석의 자기적 특징은 Nd-Fe-B(C) 자석⁽¹⁴⁾보다 낮은 값을 보여 주었으며, 이는 정방정 (Ce, La)-Fe-B 화합물⁽¹⁾의 매우 낮은 자기결정 이방성에 기인하기 때문이다. 본드자석은 폴리아미드(polyamide) 바인더를 사용하여 제조하였으며 이때 밀도는 핫프레스 자석의 약 75 %인 약 5.5 (g/cm³) 정도를 나타내었다. 자기적 특성은 $H_c=3.5$ kOe, $B_r=4.0$ kG, $(BH)_{max}=2.4$ MGOe 으로 등방성을 보여주었다.

Table 3 Magnetic parameters determined for specimens

Parameters Specimens	B_r (KG)	iH_c (kOe)	bH_c (kOe)	$(BH)_{max}$ (MGOe)
Hot-pressed	4.6~5.0	3.0~3.7	2.1~2.5	2.9~3.1
Die-upset	5.5~5.9	1.8~2.6	1.8~2.0	3.4~4.1

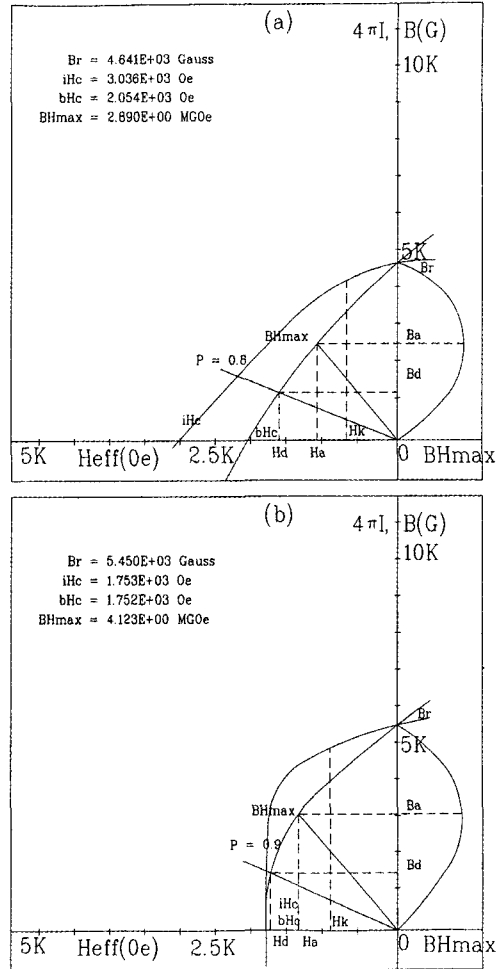


Fig. 6 Demagnetization curves of (a) hot-pressed and (b) die-upset magnets

4. 결론

핫프레스 MM-FeB 자석은 $H_c=3.0$ kOe, $B_r=4.6$ kG, $(BH)_{max}=2.9$ MGOe 이었고, 이를 다이업셋한 자석의 경우에는 $H_c=1.8$ kOe, $B_r=5.5$ kG, $(BH)_{max}=4.1$ MGOe 이었다. 다이업셋 자석은 다이업셋 과정동안 c-축 결정자기 이방성의 큰 증가를 보여주었다. 등방성 본드 자석은 $H_c=3.5$ kOe, $B_r=4.0$ kG, $(BH)_{max}=2.4$ MGOe를 나타내었다. MM-FeB 영구자석 제조방법에서 다이업셋 과정은 페라이트계 영구자석과 경쟁할 수 있는 이방성 MM-FeB 본드자석 제조의 유용한 도구로서 사용될 수 있다.

후 기

본 연구를 수행하는데 도움을 주신 영국 Sheffield 대학교 H. W. Davies 교수와 UMIST의 H. Y. Lee 박사께 감사를 드립니다. 또한, 이 연구는 EPSRC 및 KOSEF재단의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- (1) K. H. J. Buschow, 1991, Rep. Prog. Phys., Vol. 54, p. 1123.
- (2) S. Sinnema, R. J. Radwanski, J. J. M. France, D.B. Mooji and K. H. J. Buschow, 1984, J. Magn. Magn. Mater., Vol. 44, p. 333.
- (3) J. Yamasaki, H. Soeda, M. Yanagida and K. Mohri, 1985, Japan IEE meeting on Magn., Sendai, vol. 101, p. 11.
- (4) J. Yamasaki, H. Soeda, M. Yanagida, K. Mohri, N. Teshima, O. Kohmoto, T. Yoneyama and N. Yamaguchi, 1986, IEEE Trans. Magn., Vol. 22, p. 763.
- (5) K.Y. Ko and J. G. Booth, 1995, Proc. on 3rd international symposium on phys. of Magn. Mater., Vol. 2, p. 771.
- (6) 윤석길, 1999, 희토류 영구자석 재료와 그 응용, 울산대학교 출판부, p. 453.
- (7) 김홍구, 1990, 영구자성재료의 개발과 응용기술, 산업연구원, 산업기술정보센터.
- (8) R. K. Mishra, 1987, J. Appl. Phys., Vol. 62, pp. 967.
- (9) R. K. Mishra, 1986, J. Magn. Magn. Mater., Vol. 54-57, p. 450.
- (10) J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee and F. E. Pinkerton, 1984, J. Appl. Phys., Vol. 55, pp. 2078.
- (11) W. Gong and G. C. Hadjipanayis, 1988, J. Appl. Phys., Vol. 53, pp. 3513.
- (12) G. B. Clements, J. E. Keem and J. P. Bradley, 1988, J. Appl. Phys., Vol. 64, pp. 5299.
- (13) 송진태, 1996, 페라이트 및 Nd-Fe-B 계 분브자석의 이방성화와 고성능화에 관한 연구, 한국과학재단, pp. 66~91.
- (14) C. D. Fuerst and E. G. Brewer, 1991, J. Appl. Phys., Vol. 70, p. 6444.