

Fe-(Ce-Didymium)-B계 永久磁石의 磁區舉動에 관한 研究

A Study on the Magnetic Domain Behaviors of the  
Fe-(Ce-Didymium)-B Alloys.

김 종 오\*  
( Chong-Oh Kim )

요 약

큰 보자력( $iH_c=19,500$  Oe) 과 큰에너지적( $(BH)_{max}=32.50$ MG0e)을 갖는 Fe-(Ce-Didymium)-B 소결자석의 자구를 Bitter법을 개량한 Colloid SEM법으로 관찰하였다. C축면의 자구는 소자상태에서  $3.4\mu\text{m}$ 의 폭을 갖는 Stripe형이고, C축에 평행한 면은 미로형이다.

ABSTRACT

Magnetic domains of a sintered Fe-(Ce-Didymium)-B magnet with a high intrinsic coercivity( $iH_c=19,500$  Oe) and energy product( $(BH)_{max}=32.50$ MG0e) were observed by Colloid-SEM method, a modified Bitter method. Domains on the C plane were stripe type with  $3.4\mu\text{m}$  width in the demagnetized state. Domains on the plane parallel to the C-axis were maze type.

---

\*충남대학교 재료공학과

1. 서론

Sm-Co계는 고가의 희토류 원소인 Sm과 Fe에 비해서 수배나 고가인 Co가 사용되므로써 생산단가가 높은것이 큰 단점이었다. 고가인 Co대신에 저렴한 Fe를 사용한 고성능 영구자석의 개발연구에 주력한 결과, 1981년 Croat와 Koon<sup>(1, 2)</sup>은 경희토류원소와 Fe의 합금을 melt-spinning법으로 제조하여 높은 보자력을 갖는 영구자석을 발견하였다. 1984년 Sagawa<sup>(3)</sup> 등은 R-Fe-B 3원계 (R:rare-earth elements)에서 여러종류의 상이 존재하는것을 발견하였으며, 그중에서도 Nd-Fe-B계의 새로운 화합물을 기초로해서 분말야금법으로 최대 자기에너지적, (BH)<sub>max</sub>가 45MGOe인 영구자석을 제조하는데 성공하였다.

이러한 Nd-Fe-B계의 우수한 경자기적 성질은 금속간 화합물인 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B에 기인한다는것이 Croat<sup>(4)</sup> 등에 의하여 확인되었으며, 이 화합물의 정방구조는 C축에 강한 결정자기 이방성을 갖고있어 큰보자력의 원인이되었다. 이러한 정방정 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 화합물은 Nd 이외에 La를 제외한 모든 희토류 금속원소에서도 형성되었다<sup>(5)</sup>.

그러나 Nd는 희토류 광물중에 Sm보다는 풍부하나 희토류 광물은 산화물로서 존재하므로, 원광에서 이들을 환원시켜 순수한 Nd를 제련하는 과정은 여러 단계를 거치게되어 제련비용이 높아진다.

1985년 Homma등은 Nd를 제련하기 전단계에서 Nd와 Pr을 함유한 Didymium이나 Ce를 포함한 Ce-Didymium을 사용하여 Nd-Fe-B계와 성능이 비슷한 (Ce-Didymium)-Fe-B계 영구자석 개발에 성공하였다. 이는 원료가 저렴하고 풍부하여 공업적인 측면에서 충분히 우수한 재료로 기대된다. Nd와 Pr을 분류하기 이전의 화합물인 Ce-Didymium을 이용할 경우 생산단가가 저렴해질 뿐만아니라 제작조건도 유리해진다. 그 이유는 Nd-Fe-B자석의 경우 1000°C이상의 고온 소결시에 다량의 Nd가 Nd-Fe-B모상에서 빠져나와 결정립계에서 액상으로 존재하는데, 이러한 Nd-rich상은 95at%Nd에 3-4at%Fe와 약간의B를 함유한 FCC구조로<sup>(6)</sup> 비자성체의 액상 소결체로 작용하여 치밀화에만 기여한다. 그러나 Ce-Didymium의 경우는 이보다 더 우수한 치밀화를 가져온다.<sup>(7, 8)</sup> 이상과 같이 (Ce-Didymium)-Fe-B자석은 Nd-Fe-B자석보다 가격

이 저렴할뿐만 아니라 제작조건도 유리한 장점이 있어 관심의 대상이 되고 있다. 이러한 자석의 자화기구를 구명하기위한 한 방법으로 본 연구에서는 분말야금법으로 (Ce-Didymium)-Fe-B자석을 제조하여 이들의 자구거동을 자기광 효과를 이용하여 관찰연구하였다.

2. 시료제작

2.1 모합금제작

Ce-Didymium합금은 일본 Samtoku금속에서 구입한것으로 성분은 표 1 과 같다.

표 1. Ce-Didymium 합금의 조성  
Table 1. Composition of Ce-Didymium alloy

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

Elements	Nd	La	Ce	Pr	Sm	Total REM
wt. %	60.73	0.10	4.10	17.76	0.04	82.73

(REM: Rare Earth Elements)

Ce-Didymium합금과 99.5% 전해철 및 Boron 평량하여 조성이 31%(10Ce-Didymium)-68%Fe-1%B 이 되도록 한후 알루미늄 도가니에 넣고 진공유도 용해로에서 모합금을 제작하였다.

2.2 분말제조

모합금을 grinding하여 산화피막을 제거한 다음 한번에 20g씩 쪼개어 조분쇄한후 80-200mesh의 표준망체를 통과한 분말을 100x100(mm)의 Stainless steel jar를 사용하여 100rpm으로 1시간 동안 미분쇄 하였다. 이때 분쇄 매개체로 hexane을 사용하여 산화를 방지하였다. 이렇게 제조된 분말을 주사현미경으로 조사한결과 평균입도가 약 10 μm이었다.

### 2.3 자장중 성형

제조된 미분말로 소결자석을 만들기 위해서는 강한 자장하에서 분말을 자장방향으로 정렬시킨후 가압성형시킨다.  $R_2Fe_{14}B$  결정은 정방정으로 C축에 강한 결정자기 이방성을 갖고 있으므로 분말에 자장을 인가시키면  $R_2Fe_{14}B$  입자의 C축방향이 자장방향으로 배열하게된다. 이렇게 분말이 배열한후 가압하면 분말성형체는 자장방향으로 이방성을 갖게 되어 큰보자력을 갖게된다.

자장중 성형법은 자장방향과 가압방향이 일치하는 수평법과 직각이되는 수직법이 있다. 수평법은 공정이 간단하여 생산공장에서 많이 쓰이는데, 본 연구에서는 성형장치의 제작이 용이하며 비교적 적은 자장하에도 쉽게 배열하는 그림 1과 같은 수직법으로 성형하였다.

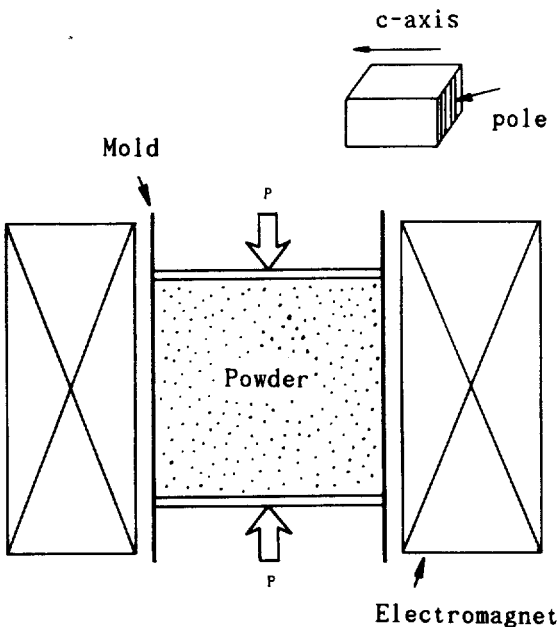


그림 1. 자장중 성형  
Fig. 1. Pressing in magnetic field.

ball milling이 끝난후, hexane이 함유된 slurry상태로 금형에넣고 전자석을이용하여 약 15KOe의 자장을 가하면서 분말을 자기적으로 정렬시킨후 1.5ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 자장방향으로 수직으로 가압성형하였다. hexane이 충분히 빠져나올수 있도록 5분

동안 압력을 유지시켰다. 이때 사용한 금형은 수직법으로 가압하는 관계로 직육면체 모양으로 제작하였으며, 자장인가시 자기력선이 금형내부의 분말에 집중할수있도록 자장방향에 수직인 부분만 SKD-11종으로 하였으며 그 이외의 재질은 stainless강으로 제작하였다.

### 2.4 소결 및 열처리

소결 및 열처리에 따라 자기적성질이 크게 차이가난다. 본 연구에서는 이 결과를 참조하여 가장 큰 (BH)<sub>max</sub>를 갖게되는 소결 및 열처리조건을 택하여 시료를 제작하였다. 소결은 1050°C에서 1시간후 상온까지 냉각시켰다. 소결시 시편의 산화방지를 위하여 소결로 내부를 약 10<sup>-5</sup>torr의 진공으로 유지시켰으며 냉각시의 냉각속도는 2°C/min로 하였다. 소결후 열처리를 하면 보자력을 높일수 있기 때문에 Ce-Fe의 공정은도인 590°C에서 1시간동 열처리 하였다. 열처리 과정에서 시편의 산화를 방지하기위해 열처리로 내부를 10<sup>-5</sup>torr의 진공으로 유지시켰다.

## 3. 감자곡선 및 자구관찰

### 3.1 감자곡선의 측정

완성된 시편의 경질자기 특성을 조사하기 위하여 최고 20KOe까지 인가할수 있는 시료 진동형 자력계 (Vibrating Sample Magnetometer)를 사용하여 자화 및 감자곡선을 측정하였다. 소자상태의 시료를 최대 5KOe, 10KOe, 20KOe까지 각각 자장을 C축에 평행 및 수직으로 인가한후 감자곡선을 비교하였다. 이로부터 잔류자속밀도 Br, 보자력 iHc 및 최대 자기 에너지적 (BH)<sub>max</sub>를 계산하였다.

### 3.2 자구관찰

본 연구의 목적은 자구거동을 해석하는것이므로 Colloid SEM 과 Kerr 자기광 효과를 이용한 방법으로 자구를 관찰하였다. 자구관찰을 위하여 먼저 시료를 emery paper (#100, #1200)로 조연마한후 0.01μm이하의 다이아몬드 분말로 미세연마 하였다. 연마제를 세척하기 위하여 연마한 시편을 아세톤에 넣어 초음파 세척하여 건조하였다.

Colloid SEM법은 직경 약 500Å 정도의 magnetite를 포함한 Colloid상태의 용액을 연마한 시료표면에 떨어뜨려 고루적시게한후 주사 전자현미경으로 자구를 관찰한다. 이 방법은 전자현미경내에 자장을 걸수없기 때문에 동적 자구거동은 관찰할수 없는 것이 단점이지만 무자장하에서의 자구를 큰 배율로 관찰할수 있다는것이 장점이다.

동적자구 거동을 관찰하기 위해서는 Kerr 자기광 효과를 이용하여야 하는데 광학현미경을 사용하므로 미세자구의 거동의 관찰이 곤란한 경우가 많다. 그림 2의 (a), (b)는 각각 관찰표면에 수직 및 수평자장을 변화시킬때 자구를 관찰하는 방법을 도시한것이다.

연자성재료는 전자석을 사용하지 않고 H-1mholtz Coil을 사용해도 필요한 자장을 인가할수 있으나 고성능 영구자석에서는 보자력이 20KOe이상 되는것도 있으므로 대용량의 전자석이 필요하다.

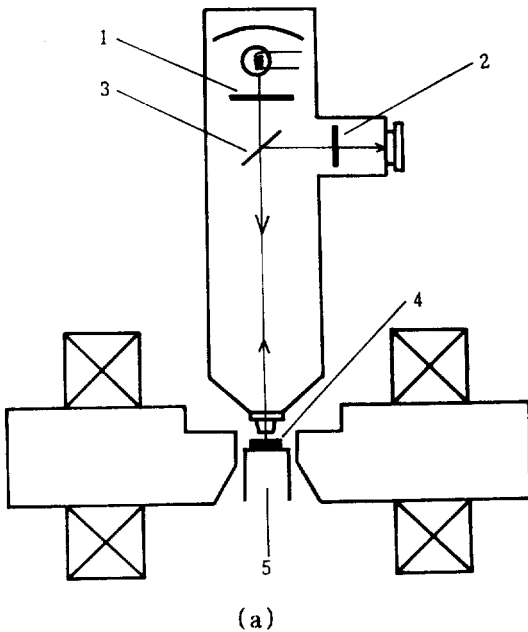


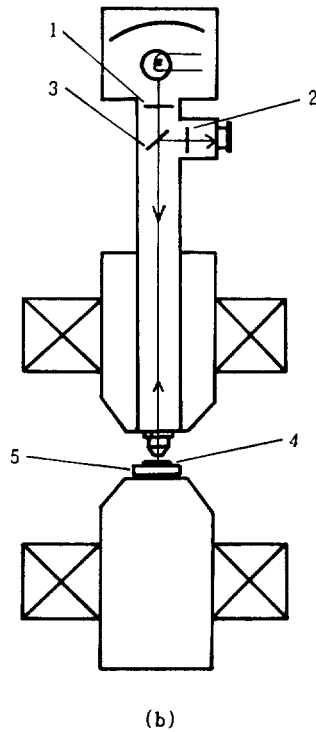
그림 2. 자구관찰 실험장치의 개략도  
Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for observation of magnetic domains.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1 감자 곡선

그림 3은 소자상태의 시료를 C축에 평행 및 수직으로 각각 자장을 걸어 주면서 측정 한 자화 및 감자곡선이다.

그림에서 알수있는것과 같이 C축에 평행하게 자장을 인가할때는 약 20KOe부근에서 거의 포화자화를 나타내는것으로 볼수있으며, C축에 수직으로 자장을 인가할때는 20KOe의 자장으로 포화시킬수 없음을 알수 있



1. polarizer 2. analyzer 3. half mirror  
4. sample 5. sample holder  
(a) In the case of observation for parallel surface to c-axis.  
(b) In the case of observation for c-surface.

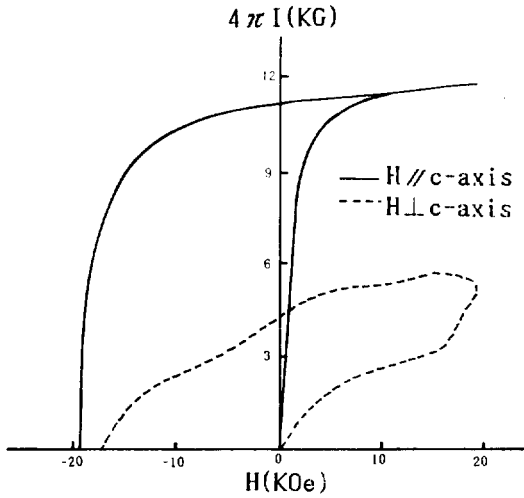


그림 3. Fe-(Ce-Didymium)-B 합금의 자화 및 감자곡선  
Fig. 3. Magnetization and demagnetization curve for the Fe-(Ce-Didymium)-B alloy.

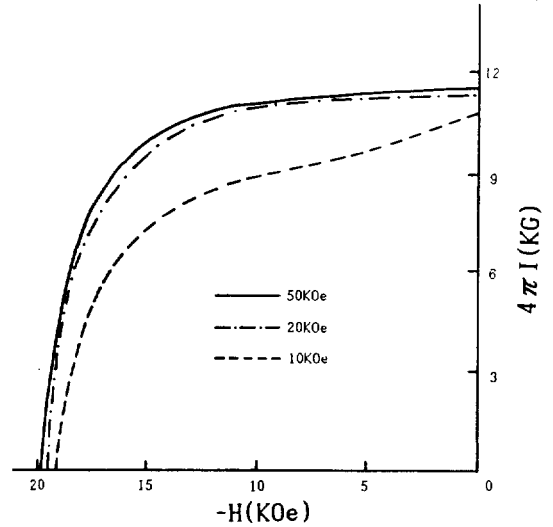


그림 4. Fe-(Ce-Didymium)-B 합금의 C축에 각각 10, 20, 50 KOe 자장을 걸은후의 감자곡선의 비교  
Fig. 4. A comparison of demagnetization curve for the Fe-(Ce-Didymium)-B alloy when the external field is increased to the c-axis after 10, 20, 50 KOe respectively.

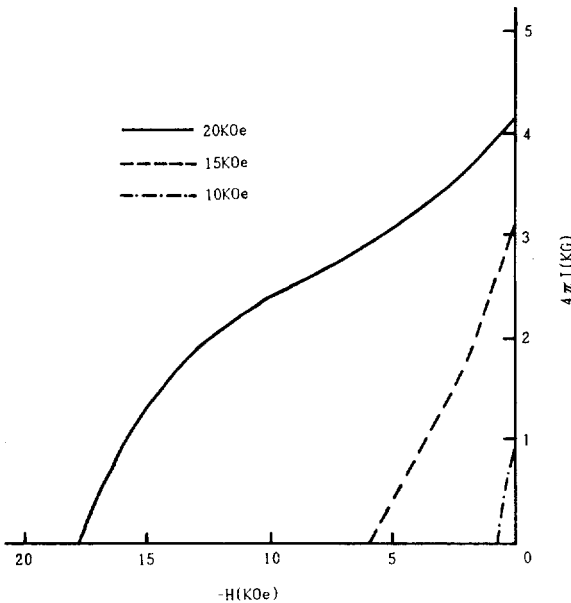


그림 5. Fe-(Ce-Didymium)-B합금의 C축에 수직으로 각각 10, 15, 20KOe자장을 거른후의 감자곡선의 비교

다. 그림 4는 소자상태의 시료를 C축에 평행으로 자장을 각각 최대 10, 20, 50KOe까지 걸어준후에 나타나는 감자곡선이다. 50KOe는 P-pulse자계 발생장치를 사용하여 자화시킨후 측정하였다. 20KOe와 50KOe는 거의 일치하는 감자곡선을 보이고 10KOe는 포화시키기에 부족한 자장임을 알수있다. 20KOe로 포화시킨 감자곡선을 기준으로 측정하면 잔류자화  $B_r$ 은 11, 500Gauss이며  $iH_c$ 는 19, 5000e이다. 또한  $(BH)_{max}$ 는 32, 2MG0e를 나타내어 비교적 좋은 영구자석임을 알수있다.

그림 5는 소자상태의 시료를 C축에 수직으로 자장을 각각 10, 15, 20KOe까지 걸어준후의 감자곡선이다.

Fig. 5. A comparison of demagnetization curve for the Fe-(Ce-Didymium)-B alloy when the external field is increased to the right angle to the c-axis after 10, 15, 20 KOe applied respectively.

그림 4와 비교하여 보면 같은 자장을 걸어 줄때 나타나는 잔류자화, 보자력 및  $(BH)_{max}$ 가 적은것으로 보아 C축의 직각방향이 자화 끈란방향임을 확인할수 있다.

#### 4.2 자구의 거동

그림 6과 7은 소자상태에서 C면의 자구와 C축의 자구를 Colloid SEM법으로 찍은 전자현미경 사진이다.

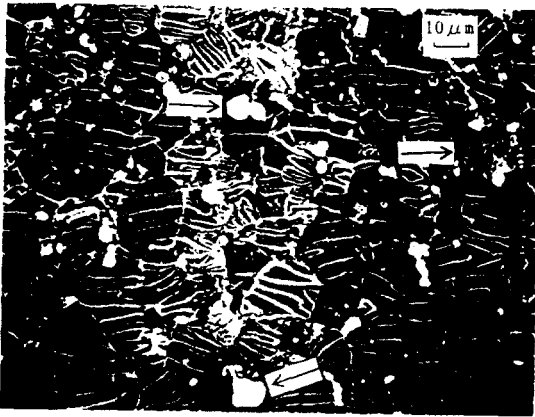


그림 6. 열소자후 Fe-(Ce-Didymium)-B의 C면상의 Colloid SEM 사진

Fig. 6. Colloid SEM micrograph of Fe-(Ce-Didymium)-B in the c-surface after thermal demagnetization.



그림 7. 열소자후 Fe-(Ce-Didymium)-B의 C축면의 Colloid SEM 사진

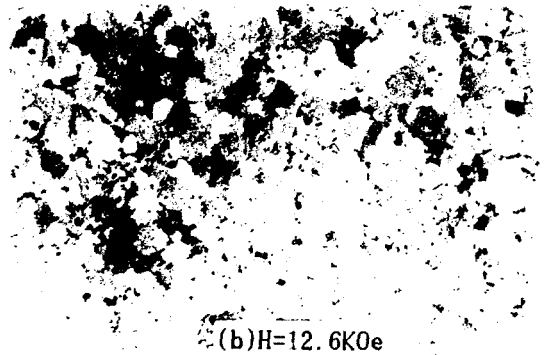
Fig. 7. Colloid SEM micrograph of Fe-(Ce-Didymium)-B in the c-axis surface after thermal demagnetization.

회선이 자벽을 나타내며, 자벽을 중심으로한 양옆의 자구의 면적이 같으므로 소자상태임을 알수있다. 흰 반점은 자벽이 없으므로 자구가 얇은 비자성체의 석출물이라고 생각된다. 그림 6으로부터 C면상의 결정립의 크기는 평균 15-25 $\mu$ m정도이며 한 결정립에 5-8개 정도의 자구가 형성되어 자구의 평균크기가 3-5 $\mu$ m임을 알수있다. 자구는 Bubble자구<sup>(10)</sup>에서 보는바와 같이 Stripe형의 자구와 유사하다. 이는Bubble자구에서 자기이방성이 클때 나타나는것이므로 본 시료도 C축방향으로 큰 자기이방성을 갖고 있음을 알수있다.

그림 7은 C축면의 사진으로 자벽이 보이지 않는 화살표로 표시된 흰부분과 검은부분은 조성이 다른 비자성체의 석출물로 생각된다. C면의 자구에 대하여 C축면의 자구는 굴곡이 심한 자벽으로 분리되어 있다. C면에 수직으로 자화시킨후 감자곡선을 구하였는데, 이때의 감자곡선과 자구구조의 변화를 대응하여 설명하기 위하여, 20KOe로 자화시킨후 H=0로부터 자장을 역으로 증가시키며 자구의 변화를 관찰하였다. 그 결과가 그림 8이다.



(a)H=0KOe



(b)H=12.6KOe

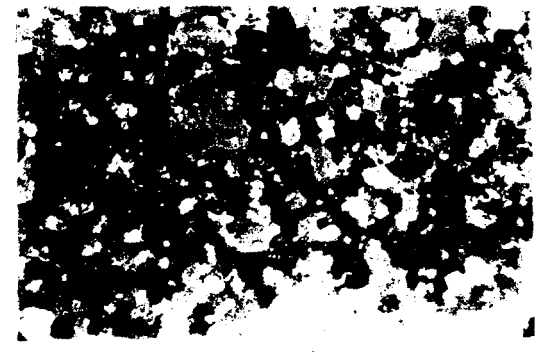
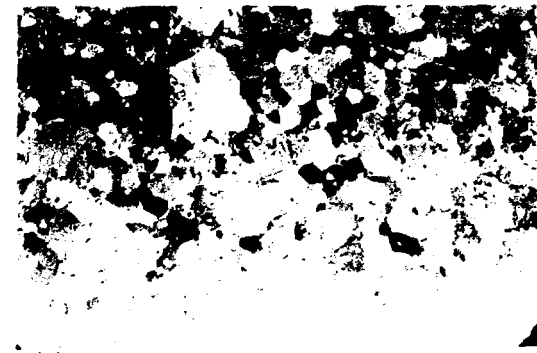
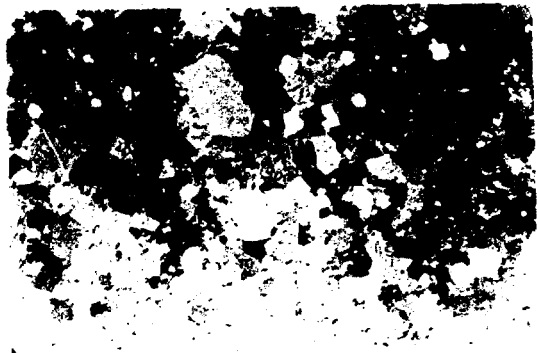
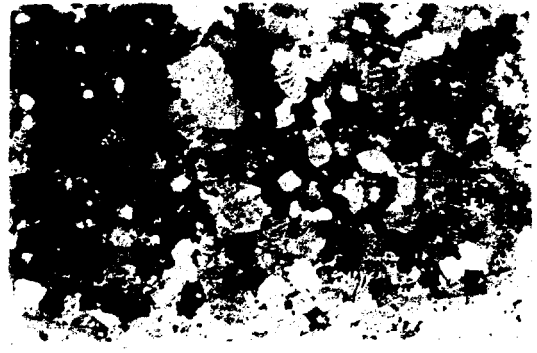
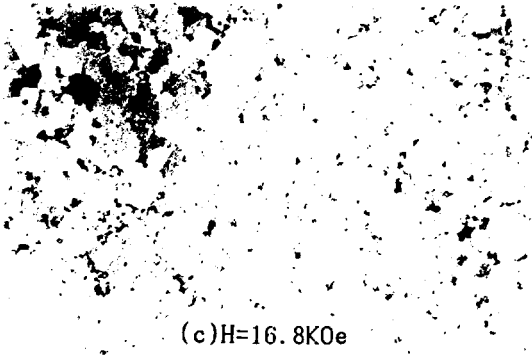
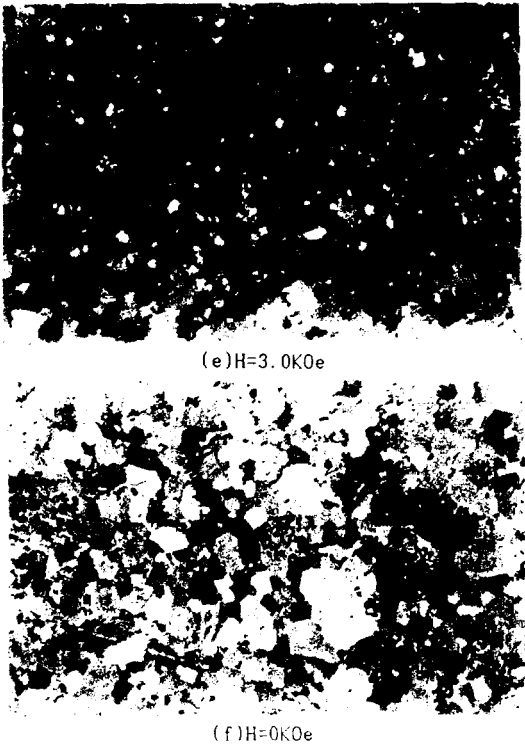


그림 8. Fe-(Ce-Didymium)-B 합금의 C면상의 자구 및 자구거동사진  
 Fig. 8. Photomicrographs of domains and domain motion in an Fe-(Ce-Didymium)-B alloy observed in the c-surface.

앞의 소자상태의 전자현미경 사진에서는 +자구와 -자구의 면적이 같았으나 8(a)의 H=0에서 보는바와 같이 많은 결정립이 포화되어 있음을 알수있다. 그 이유는 많은 결정립에 자벽이 보이지 않기 때문이다. 이는 감자곡선에서 보는바와 같이 잔류자화값이 포화자화 보다 약간 작은 현상과 잘 일치한다. 또한 8(a)로부터(c)까지의 H=16,80e의 일련의 사진을 볼때 거의 사진상의 변화가 없으므로 즉 자구의 변화가 없으므로 잔류자화값이 거의 변함없이 H=16,8e까지 유지되는것을 예상할수 있으며, 이는 감자곡선의 완만한 감소와 잘 일치하고 있다.

그림 9는 열소자 상태에서부터 자장을 C축 방향으로 증가시킨후 다시 감소시켜 반대로 증가시킬때 C축 면상에 나타나는 자구의 모습을 관찰한 결과이다.

소자상태인 H=0에서는 그림(a)에서 보는것과 같이 +자구와 -자구가 같은 수로 존재하지만 자장의 증가에 따라 최초의 H=1,8kOe에서 가장 많은 +자구가 감소하고 차츰 감소추세는 둔화되는 것을 일련의 사진(a로부터 d까지)으로 알수있다. 이후 감자상태는 그림 8에서와 같이 아주 서서히 변하며 H=0에(그림 9의 f)돌아와도 최초의 소자상태의 자구모습과는 큰 차이가 있음을 알수있다.



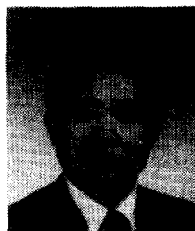
## 5. 결 론

조성이 Fe-(Ce-Didymium)-B인 소결자석을 제작하여 이의 감자곡선과 자구관찰을 통하여 경자기적 성질을 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 본 소결자석의 잔류자화 Br은 약 11,500gauss, 보자력  $iH_c$ 는 19,500e이며 최대에너지적 (BH)max는 32,2MGOe이다.
- 2) C면상의 자구는 Bubble자구에서 관찰되는 것과 같은 Stripe과 유사한 자구형태를 나타내어 C축 방향에 큰 자기이방성을 갖고 있음을 알 수 있으며 자구의 크기는 소자상태에서 약 3.5 $\mu$ m이다.
- 3) C측면의 자구는 C면의 자구에 비하여 굴곡이 심한 자벽으로 분리되어 있다. 자장의 증가 및 감소에 따른 일련의 자구구조의 관찰결과는 자화 및 감자곡선과 잘 일치한다.

## 참고문헌

- 1) J. J. Croat: J. Appl. phys. 52, 2509 (1981)
- 2) N. C. Koon and B. N. Das: J. Appl. phys. 39, 840 (1981)
- 3) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura : J. Appl. phys. 55, 2083 (1984)
- 4) J. F. Herbert, J. J. Croat, J. E. Pinkerton and W. B. Yelon: Phys. Rev. 29, 4176 (1984)
- 5) M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura and K. Higara: IEEE trans. Mag-20 1584 (1984)
- 6) M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura and S. Higara: JJAP, Vol. 26, No. 6, June 785 (1987)
- 7) M. Okada, M. Homma: University of Dayton, Magnetics, KL-365, Dayton, Ohio, 45469, USA (1985)
- 8) K. Hiraga, M. Hirabayashi, M. Sagawa and Y. Matsuura: JJAP. 24 (1985) L. 30
- 9) T. Sakurai, K. Goto and R. Inoue: J. J. Inst. Metals, Vol. 51, No. 8, 774 (1987)
- 10) Kim Chong-Oh, Suhr Dong-Soo, Han Kwan Hee: Report of the Ind. Educ. Research Center, Vol. 8, No. 2, 143 (1985) (1991년 7월 29일 접수)



김중오

1941년 9월 5일생. 1964년 서울대사대물리학과 졸업. 1979년 미국 캘리포니아공대 객원교수. 1982년 일본 동국대학 객원교수. 1984년 일본 동국대학 응용물리학과(공학박사) 1992년 현재 충남대학교 재료공학과 교수.