

硬磁性 材料의 開發現況과 研究動向

기술해설 2

Research Trend and Development of Hard Magnetic Materials

신 용 덕 , 송 준 태
(Yong-Deuk Shin, Joon-Tae Song)

Key Words(중요용어) : Alnico(알리코), Hexagonal ferrite (육정페라이트), Rare earth(희토류)

1 서 론

BC 3세기경 소아시아의 Magnesia라고 하는 지역에서 철을 신기하게 끌어당기는 암석을 발견하면서 인류와 자석의 관계는 시작되었다. 후에 이 암석을 lodestone이라고 명명하였던 광물은 천연적으로 자화된 자철광 즉 magnetite(분자식 : Fe_3O_4)이다.

최초로 자기를 응용한 장치는 나침반이며 이것을 원양 항해용으로 사용한 것이 역사적인 시발이며 20세기는 전기와 자기에 관한 각종 재료의 개발 시대였다. 예를 들면 규소철과 같은 재료가 개발되면서 인간은 전기문명의 혜택을 받게 되었다.

영구자석의 역사는 1917년 本多에 의한 K.S강의 발명에서부터 시작하였다고 해도 지나친 이야기는 아니다. 이것은 Co 35%, Cr 3-6%, W 5-6%, C 0.9%의 합금강이지만 종래의 자석강의 특성을 한번에 2배 이상으로 높여 세계적 주목이 되었다. 그러나 영구자석이 공업재료로써 오늘의 상태에 이르게 된 것은 本多에 의한 M.K자석의 발명과 이것을 더욱 발전시킨 Alnico 합금자석의 개발에 의한 것이다.¹⁾

재료의 자기적 경질의 척도는 보자력에 의하여 나누어지는데, 경질자성재료는 100Oe (즉 8,000A/m)이상의 보자력을 지닌 강자성체(페로 자성체 및 페리 자성체)로 정의한다. 이정도 이상의 보자력을 갖는 재료를 강자계 중에서 자화하면 그 잔류자기는 꽤 안정되어 보통의 교란 자계에서는 거의 변화하지 않으므로 이런 종류의 재료를 영구자석 또는 간단히 자석재료라고 부른다. 그의 자기적 성질 특히 보자력에 따라서 연질 또는 경질의 두 종류로 대별 하는것이 관례로 되어 있지만 그의 응용면으로부터 다음과 같은 견해를 갖을 수도 있다.

연질자성재료는 예를들면 변압기 철심에 나타날 바와 같이 폐자로를 형성하는 상태인 재료의 자속을 이용하는 반면에 경질자성재료는 외부에 작용하는 자속 open flux를 이용하는 것이 대표적인 사용형식이다.

이와같이 사용형식에 따라 분류하면 결코 엄밀하게 분류할 수는 없다. 왜냐하면 motor의 철심이나 전자석의 게철은 연질자성재료이지만 open flux가 사용되기 때문이다.

자성재료는 그 종류가 많고 다양한 형태로 사용되지만, 그 주요기능을 고려하여 볼 때 현대 정보통신 산업에서 중추적 역할을 담당하고 있는 컴퓨터에 사용되는 자기기록 매체재료와 로봇, 자동차, 정밀기계, 전기기기 등과 같은 첨단 기술 산업에 사용되는 전자부품의 기능재료로써 연질자성재료, 경질자성재료, 반경질자성재료 및 기타 특수자성재료로 분류할 수 있다.

연질자성재료는 대부분 직류 및 고주파용 변압기, inductor, 대형 motor, 자기헤드의 자심재료 및 센서등으로 사용되고, 경질자성재료는 주로 motor 및 speaker용으로 사용되며, 자기기록매체재료는 화상, 음성 및 컴퓨터 정보의 기록용으로 사용된다. 특수자성재료로는 microwave용, 전자파 흡수, 열팽창 제어, 기체밀봉등 많은 용도에 이용되고 있다.²⁾

최근 국내외에서 수요가 급증하는 첨단 전자기기용 자성재료 시장등이 내구, 내열성 뿐만 아니라 소형화, 경량화 됨에 따라 자성재료의 고성능화를 요구하고 있다. 따라서 본고에서는 경질자성재료의 개발현황을 살펴보고 자성재료의 고성능화를 위한 연구 동향을 생각해 보고자 한다.

II. 합금계 자석재료

K.S강의 발견이래 많은 합금계 자석이 개발되었지만 성능, 가격면에서 볼 때 주요한 합금계 자석재료는 Fe-Co-Ni-Al(Alnico)와 Fe-Cr-Co계의 Fe 기본합금이다. 1931년 일본의 Mishima는 58% Fe, 30% Ni, 12% Al 합금이 400Oe의 보자력을 갖는 사실을 발견하였는데, 이는 기존 자석강의 가장 좋은 특성보다 약 2배의 좋은 특성이었다.³⁾

Fe합금에서 높은 보자력을 얻는데는 강자성상을 직경 20-30nm로 길고 가느다랗게 하여 형상에 의

하여 자기이방성을 높게 한 입자로 하는것이 유효하다. 이것들의 입자를 집합체로 만들면 영구자석이 된다.¹⁾

II-1 Alnico 磁石

Alnico자석은 MK강(Fe, Ni, Al합금)을 기본조성으로 하고 Co 및 소량의 Ti, Cu등의 첨가와 자계중에 열처리하여 <100> 방위를 갖도록 주상정 합금의 방법으로 제조하면 성능이 향상된 자석이 된다.

1938년과 1940년 사이에 영국과 네델란드에서 영구자석에 시도된 경우로 Co함량을 증가시키고 자장중 열처리를 행하므로써 자기적 특성을 급진적으로 증가시킨 것이 처음이었다. 보자력은 약간 상승하였으나 잔류자속밀도는 급격히 증가하여 결과적으로 동방성이고 우선 배향도 없으며 자장중 열처리되지 않은 Alnico 2 보다 (BH)max가 약 3 배에 이르렀다. 이와 같은 재료를 미국에서는 Alnico 5, 유럽에서는 Ticonal과 Alcomax, 일본에서는 TK7이라고 부른다. Alnico 6, 8, 9에 첨가되는 Co는 보자력을 증가시키나 잔류자속밀도를 감소시키는 효과가 있다. 그림 1에는 개발된 여러가지 Alnico합금의 조성을 나타내었다.³⁾

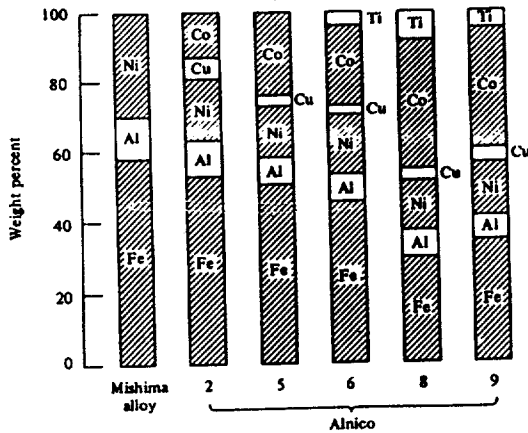


그림 1. Alnico합금의 발전
Fig. 1. Development of Alnico alloy

모든 Alnico들은 강하고 깨지기 쉬워서 냉간압연이 불가능하다. 따라서 모든 제품생산은 액상합금의 주조법이나 소결의 분말야금법에 의해 제조된다. 주조된 합금은 grain이 1mm의 직경 크기로 거칠고 매우 크다. 소결된 제품은 grain이 보다 작고 기계적 강도도 높지만 자기적 특성이 낮아 크

기가 작고 모양이 복잡한 형태의 제품에 한하여 적용된다.

주조법이나 소결의 분말야금법에 의해 제조된 Alnico 자석의 자기적 특성은 특별히 우수하지는 않다.

1. 충분한 시간동안 동종의 고용을 이루기 위해서 1250℃에서 열처리.
2. 500℃이나 그 이하의 낮은 온도 까지 1℃/sec 정도로 서서히 냉각.
3. 600℃까지 수 시간 동안 재 열처리(temper)한다.

이와 같은 열처리 과정은 Alnico 1에서 4까지 적용된 것으로 국한한다.

자장처리된 Alnico 5에서 7은 냉각 단계에서만 자계가 인가되고 항온 중에는 자계를 인가하지 않는다. 항온조로에서 white-hot 합금을 꺼내어 전자석 갭에 합금을 넣거나, 수냉식 solenoid 내에서 약 1,000Oe 정도의 자계를 가하면서 합금의 온도를 500℃까지 냉각시킨다. 그 후 자계를 인가하지 않는 상태에서 재 열처리(temper)한다. 그 때의 자기적 특성은 냉각시 자계 방향으로는 좋고 직각방향으로는 나쁘다. Alnico 8과 9는 Alnico 5와 7보다 815℃에서 10내지 20분 동안 더 자계를 인가한 것이다. 표 1은 주된 Alnico 자석의 조성과 자기특성이다.¹⁾

표 1. 주요 Alnico자석의 자기특성
Table 1. Magnetic properties of main Alnico magnets

구분	조성/wt%						자기특성			비고
	Fe	Co	Ni	Al	Cu	Ti	Br/T (KG)	He/KAm ⁻¹ (KOe)	(BH) _{max} /KJm ⁻³ (MGOe)	
MK	58		25	13	4		0.6 (6)	45 (0.57)	10 (1.25)	
Alnico 5	50.8	24	14	8	3	0.2	1.30 (13.0)	48 (0.6)	40 (5.0)	
							1.35 (13.5)	62 (0.78)	64 (8.0)	柱狀品
							0.80 (8.0)	120 (1.50)	40 (5.0)	
Alnico 8	35	34	15	7	4	5	1.20 (12.0)	120 (1.50)	88 (11.0)	柱狀品
							1.20 (12.0)	120 (1.50)	88 (11.0)	
							0.80 (8.0)	120 (1.50)	40 (5.0)	

II-2. Fe-Cr-Co 자석

Fe-Cr-Co자석도 Alnico자석과 같은 형태로 FeCo 입자를 길게 늘여지게 한 조직을 이용한 것

이다. 단 분산 매체가 Cr인 것이 다를 뿐이다. 표 2는 주요 Fe-Cr-Co자석합금의 조성과 자기특성이다.¹⁾

표 2. 주요 Fe-Cr-Co자석의 자기특성
Table 2. Magnetic properties of main Fe Cr Co magnets

구분	조성(wt%)				자기특성			비고
	Fe	Co	Cr	Mo	Br/T (KG)	He/KA _m ¹ (KOE)	(BH) _{MAX} KJm ⁻³ (MGoe)	
Fe Cr Co	60	12	28	-	1.4 (14)	50 (0.63)	61 (7.7)	
	61	15	24	-	1.5 (15)	55 (0.68)	52 (8.5)	
Mo 첨가 Fe Cr Co	58	15	24	3	1.3 (13)	60 (0.75)	45 (5.6)	
					1.5 (15)	67 (0.84)	76 (9.5)	비정질
	52	15	30	3	1.1 (11)	76 (0.95)	44 (5.5)	

1972년 De Vos보고에 의하면 지금까지 실험적으로 얻었던 가장 우수한 자기특성은 보자력이 2,300Oe이고 에너지적 13MGoe이다. 그는 만일 자화가 일관성 있게 가역이 이루어 진다면 형상이방성에 의하여 얻을 수 있는 최대 고유보자력은 다음식과 같이 된다고 하였다.³⁾

$$H_{ci} = (1-P) (N_a - N_c) M_s \quad (1)$$

여기서 P는 충전율이고 Na와 Nc는 단축, 장축에 따른 감자성분이며 (Na - Nc)는 입자들의 축비에 따른다. Fe-Co식출물의 포화자화값 Ms가 1,700~1,900 emu/cm³ 라고 추정하였다. (Na - Nc)가 2π에 가깝고 P가 0.4~0.6범위라면 (1)식에 의한 보자력은 4,000~6,000Oe가 된다. 합금의 Bs(≈ 4π Ms)는 11,000~12,000Gauss이므로 가능한 최대 자기에너지적은 30~35MGoe까지 궁극적으로 도달할 수 있다고 평가하였다. 이러한 자기특성은 식출물을 다소 가늘고 결합이 없는 상태로 만들어진다면 가능할 수 있다. Alnico자석은 자기특성과 온도특성이 양호하여 1960년대 희토류-Co자석이 등장하기까지 영구자석중 가장 오랫동안 이용되어 왔으나 고가인 Co로 인해 원료의 제약이 따르고 다양한 제품형태의 응용면에서는 micro화에 효과적으로 대응하지 못하여 계속 감소 추세를 나타내고 있다.

III. 산화물계 자석재료

III-1. 육방정 Ferrite자석

육방정 Ferrite 화합물의 조성은 그림 2에서와 같이 BaO-MeO-Fe₂O₃의 3성분계 상태도와 같다.⁴⁾ 여기서 Me는 2가의 전이금속이온으로 Mn, Fe, Co, Ni, Mg와 Zn이고 S는 입방정계 Spinel MeO·Fe₂O₃를 가리킨다. 화학조성에 따라 표 3에 나타난 바와 같이 M형(BaO·6Fe₂O₃),W형(2MeO·BaO·8Fe₂O₃),Y형(2MeO·2BaO·6Fe₂O₃),Z형(2MeO·3BaO·12Fe₂O₃),X형(2MeO·2BaO·14Fe₂O₃),U형(2MeO·4BaO·18Fe₂O₃)등이 있으며 2가의 전이금속의 이름에 따라 Me₂W, Me₂Y, Me₂Z, Me₂X, Me₂U형으로 구분한다.⁵⁾

육방정 Ferrite는 자화용이축의 방향이 결정 구조의 C축과 평행한 재료로 Ferroxdure라고 하며

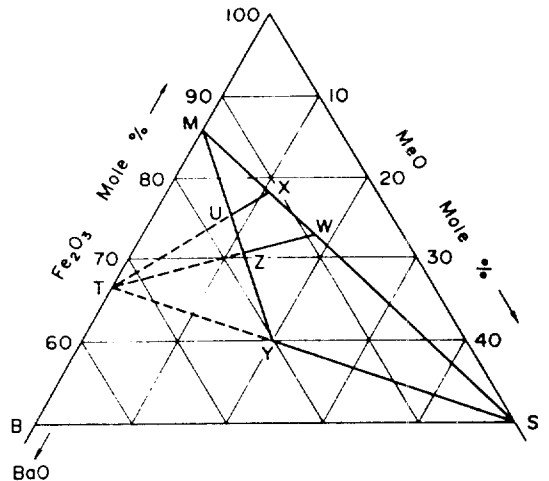


그림 2. BaO-MeO-Fe₂O₃계의 육방정 페리자성 화합물의 화학조성 관계

Fig. 2. Bao-MeO-Fe₂O₃ system, showing the relationships of chemical compositions among ferrimagnetic hexagona compounds

영구자석으로 많이 이용되고 있는 M (Magnetoplunbite형 구조)형에 속한다. 자화가 C면 내에서 용이하게 발생하는 재료를 Ferroxlana라고 하여 이들 물질은 연자성 특성을 나타내며 Y형, Z형등이 이에 속한다.

Fe, Co, Mn, Zn등의 이온을 함유한 아철산염을 Ferrite라 부른다.

1932년 加藤 등에 의해 CoFe₂O₄ : Fe₂O₄ = 75 : 25부근의 조성비를 갖는 입방정계 Spinel형 Ferrite가 OP자석(三愛電氣株式會社)의 상품명으로

표 3. BaO-MeO-Fe₂O₃계의 육방정화합물의 화학조성

Table 3. Chemical compositions of hexagonal compounds in BaO-MeO-Fe₂O₃ systems

Symbol	Crystallographic building up per unit cell	Number of molecules per unit cell	Chemical formula	Composition (mol%)		
				MeO	BaO	Fe ₂ O ₃
S			MeO · Fe ₂ O ₃ (MeFe ₂ O ₄)	50		50
T			BaO · 2Fe ₂ O ₃ (BaFe ₂ O ₇)		33.33	66.67
B			BaO · Fe ₂ O ₃ (BaFe ₂ O ₄)		50	50
M	RSR'S*	2M	BaO · 6Fe ₂ O ₃ (BaFe ₁₂ O ₁₉)	14.29		85.71
W	RSSR'S* S*	2MeW	2MeO · BaO · 8 Fe ₂ O ₃ (Me ₂ BaFe ₁₆ O ₂₇)	18.8	9.09	72.71
Y	3 (ST)	3MeY	2MeO · 2BaO · 6Fe ₂ O ₃ (Me ₂ Ba ₂ Fe ₁₂ O ₂₂)	20	20	60
Z	RSTSR' S*T'S*	2MeZ	2MeO · 3BaO · 12Fe ₂ O ₃ (Me ₂ Ba ₃ Fe ₂₄ O ₄₁)	11.76	17.65	70.59
X	3(RSR'S* S*)	3MeX	2MeO · 2BaO · 14Fe ₂ O ₃ (Me ₂ Ba ₂ Fe ₂₈ O ₄₆)	11.11	11.11	77.78
U	RSR'S*T S*)	MeU	2MeO · 3BaO · 12Fe ₂ O ₃ (Me ₂ Ba ₃ Fe ₂₄ O ₄₁)	8.33	16.67	75.00

실용화 되었던것이 Ferrite자석의 최초였다.²⁾

1933년 Kato와 Takei는 영구자석으로 사용할 수 있었던 강자성체 산화물의 작은 입자에 대한 혼합을 발견하였다. 혼합과 제조 과정의 최적화가 이루어지지 않았기 때문에 Takei의 Magnetoplumbite 자석의 최대에너지적 (BH)max는 단지 0.1MGoe 이었지만 산화물계 영구자석의 최초 개발이었다.⁶⁾

일반적으로 M²⁺O · 6Fe₂O₃ (M= Ba, Sr, Pb, Ca) 로 표시되는 M형 Ferrite는 그림 3에 나타난바와 같이 육방정에 속하는 천연광물 Magnetoplumbite(PbFe_{7.5}Mn_{3.5}Al_{0.5}Ti_{0.5}O₁₉)와 같은 구조이다.

격자정수 a,c축이 각각 5.9Å와 23Å으로 C축이 길어진 2화학식 단위포이다. 그 격자중에 M(Ba, Sr등)을 함유한 원자층 R과 Spinel원자층 S와의 교환이 중요한 특징이 된다. R*, S*은 S, R을 C축을 중심으로 180°회전한 것이다. Fe³⁺는 O²⁻의

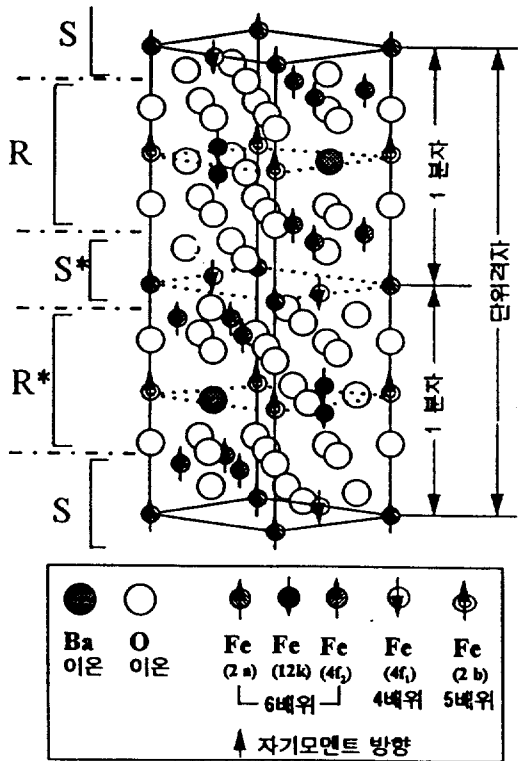


그림 3. Magnetoplumbite격자구조
Fig. 3. Magnetoplumbite structure

배치 간극에 들어있고 그 위치는 S블록에는 4개의 O²⁻에 의한 4배위가 1종류 있고, 6배위가 3종류 있으며 M을 함유한 층 R에는 5배위가 1종류 있다. 총 5종류의 부격자가 존재하는 것이다. 자기구조를 제1화학식(BaFe₁₂O₁₉)에 따라 고찰해 보면 자성을 지닌 것이 12개의 Fe³⁺(5μ_B)가 있고 Spinel원자층 S에는 위로 향한것이 7개, 아래로 향한것이 2개, Ba원자층 R에는 위로 향한것이 1개, 아래로 향한 것이 2개가 있다. 따라서 n=(7-2+1-2)×5 = 20μ_B가 되고 실측값 22μ_B와 거의 일치한다. 여기서 μ_B는 최소자기모멘트로 보아의 자자(Bohr Magnetron)라 한다. 1936년 독일의 J. L. Snoek는 Barium Ferrite를 선택하여 (BH)max를 1.0MGoe 로 연구 개발하여 상업성을 인정받았다.⁶⁾

1952년 네델란드 Philips사에서 Ba-Ferrite의 등방성 자석인 Ferroxdure 1이 상품화 되었고 성형시 powder에 자계를 인가하는 이방성 자석이 이어서 개발 되었으며 (BH)max는 1.72MGoe로 상승시킬 수가 있었다. 1953년 (BH)max가 2.97 MGoe로 더 많은 발전이 되었으나 이때는 CaCO₃ 혹은 La₂O₃를 첨가하므로써 modifying agents가

이루어졌던 것이다. 1967년 A. Cochardt는 SrO, 6Fe₂O₃의 Sr - Ferrite에 SrSO₄, CaSO₄ 및 BaSO₄를 6.0 wt%까지 첨가하여 자기특성을 향상시키는 등 산화물 Ferrite계의 특성향상에 관한 많은 연구가 진행되었다.⁷⁾

Sr-Ferrite는 감자곡선의 낮은 점에서 동작되는 기기등에 이용 가능성이 좋은 반면에 감자곡선의 높은 점에서 자석이 이용될 때에는 Ba-Ferrite 보다 Sr-Ferrite의 이용에너지가 더 적어진다. 화학적 연구로는 1970년 프랑스의 Neel에 의해 Ferri자성이론이 발표된 이후로 산화물자성에 관한 학문적 체계화가 시작되었다.²⁾

1987년 Yuji Kamako등은 Sr-Ferrite자석의 고성능화를 위해서 Al₂O₃와 Cr₂O₃를 첨가하였다.⁸⁾

Cr₂O₃나 Al₂O₃를 첨가할 때 CaO와 SiO₂를 동시에 첨가한 비화학량론적 SrO·5.9Fe₂O₃의 Sr-Ferrite 소결체는 grain성장의 억제와 액상소결의 효과를 얻어 잔류자속밀도 Br와 보자력 H_c가 각각 Br=4.1KG, H_c=4.0KOe와 Br=3.8KG, H_c=5.0KOe로 자기특성을 향상시켰다.

1990년 Hiroshi Yamamoto등은 [(SrO)_{1-n-x}(Fe₂O₃)_n·(La₂O₃)_x] 조성의 Sr-Ferrite의 자기특성에 고성능화(Br=4.25KG, H_c=3.05KOe, (BH)_{max}=4.5MG0e)를 이루었다.⁹⁾ 하지만 이방성 Sr-Ferrite의 자기특성의 이론치(Br=4.8KG, H_c=20KOe, (BH)_{max}=5.7MG0e)에 다소 미흡한 것으로 사료된다.

Sr-Ferrite를 포함한 일축성 경자성 Ferrite 소결체의 잔류자속밀도 Br과 고유 보자력 H_c는 아래와 같은 식으로 주어진다.⁸⁾

$$B_r \propto M_s \cdot n_c \cdot \rho / \rho_0 \quad (2)$$

$$H_c \propto K_u \cdot n_s / M_s$$

여기서

M_s :포화 자화[Gauss]

n_c :결정 이방성 정렬율 (자화방향과 c축이 일치하는 결정 체적/전 결정체적)

ρ :외관 밀도[g/cm³]

ρ₀ :이론 밀도[g/cm³]

K_u :이방성 정수[erg/cm³]

n_s :단자구 결정 존재율 (단자구 결정 체적/전 결정 체적)

이와 같이 Br과 H_c는 반비례 관계를 형성하므로 잔류자속밀도 Br값이 일정 이상의 높은 값을 유지하면서 고유 보자력 H_c값을 향상시킬 필요가 있다. 따라서 경자성 Ferrite 소결자석의 고성능화를

달성하기 위해서는 소결체를 고밀도화(이론밀도 : 5.15g/cm³)하여 결정립경을 임계직경(단자구 구조)에 집약시켜야 하며 결정 배향도를 높여야 한다.

단자구 한계 입자경 영역에 입도 분포를 집중시키고 또한 고밀도의 소결자석을 얻기 위한 방법으로 소결자석의 조성 방법에 따라 분말야금법, 공침법, glass crystallization법, 가수분해법 그리고 첨가제의 영향 등이 다양하게 연구되어져 왔으며 이에 따른 자기적 성능의 비교 고찰이 있어 왔다. 이중 분말야금법의 제조 공정이 간결하고 경제적이어서 비교적 산업 분야에 많이 이용되고 있다.

III-2. 입방정 산화물자석

Spinel형 Ferrite자석은 Co Ferrite와 Fe Ferrite의 고용체이다. 이 Ferrite 자석의 일반상품명은 OP자석이며 미국에서는 Vectolite라 칭하였다. 이 자석이 개발되었던 1932년 당시에는 항자력이 600~1,000Oe로 대단히 커져 세계적 주목이 집중되었다. 그러나, 2차 세계대전 후에 육방정형 Ferrite 자석이 개발된 이후에는 가격과 자성이 열악하여 서서히 사용되지 아니하였고 오늘날에는 공업적으로 전혀 생산되지 않고 있다.¹⁾

IV. 희토류계 자석

1960년대 이전의 영구자석재료는 Alnico와 Ferrite계 자석이었고 최대자기에너지적은 1-10MG0e이었다. Alnico와 Ferrite계에 대한 연구가 오랫동안 여러 측면에서 계속 진행되어 1990년 Hiroshi Yamamoto등의 연구로 자기특성의 고성능화(Br=4.25KG, H_c=3.05KOe, (BH)_{max}=4.5MG0e)를 많이 이루었지만 육방정 Ferrite자석의 고성능화에 한계를 느끼며 합금의 자석을 연구개발하고자 하는 육방속에 희토류 자석이 출현하게 되었다.

일반적으로 영구자석의 소재로써 만족할 조건은 포화자속밀도가 크고, 높은 일축 결정이방성 및 높은 큐리 온도를 지녀야 하며 잔류자속도 Br, 고유 보자력 H_c, 최대 자기에너지적 (BH)_{max}등의 자기특성이 우수해야 한다. 희토류금속과 친이금속의 화합물에 관한 자성과 결정구조에 관한 연구는 1960년경 부터 정력적으로 이루어져 왔다. 1966년 G. Hofler등은 YCo₅단결정이 대단히 큰 결정자기 이방성을 지닌 것을 알고 RCo₅화합물이 고성능 영구자석재료로 될 가능성성을 발표하였다. 1967년 Strnat등은 SmCo₅ 비립자 자석(H_c=8KOe, (BH)_{max}=5.1MG0e)를 발표하고 결정자기이방성이 큰 RCo₅를 비립자로 사용하면 큰 보자력과 최대 자기

에너지적이 높게 나타나는 것을 실증하였다.

1969년 소결법을 이용하여 (BH)max가 16-20MGoe인 SmCo₅ 자석을 만들었고 1970년 Martin등은 액상 소결법으로 (BH)max를 높였다. 1971년 Charles 등은 Sm의 일부를 Pr로 치환한 포화자화가 높은 (Sm,Pr)Co₅에 의해 (BH)max가 26MGoe인 자석을 얻었다. 또, 1981년에 Narasimhan은 저산소 고자장중에 배향 process를 이용하여 (BH)max가 28.6MGoe인 자석을 얻었다.¹¹⁾

1973년경부터는 RCo₅계 화합물 보다는 높은 포화자속밀도를 지니고 (BH)max의 이온치가 높은 R₂Co₁₇계 화합물을 이용한 자석의 연구개발이 행하여져 왔다. 1976년 Negel 등은 Sm₂(Co, Fe, Mn, Cr)₁₇로 (BH)max가 30MGoe인 자석을 만들었고 1980년 米山 등은 (BH)max를 33MGoe까지 높였다.¹¹⁾

특히 1983년에는 지금까지의 Sm-Co계와 다른 Nd-Fe-B계가 佐川 등에 의해 (BH)max가 40 MGoe인 자석이 발표되었다.¹¹⁾

희토류 금속은 15개의 4f 원소들 즉 원자번호 57번 La에서 71번 Lu까지와 희토류 원소는 아니지만 그 특성때문에 대개 희토류 원소에 포함시키고 있는 것이 통례로 된 원자번호 39번의 Y를 뜻한다.

희토류계 자석재료(REPM : Rare Earth Permanent Magnet)의 원자가 구조는 4f, 5s, 5p, 5d, 6s 이며 Sm-Co합금계인 R_E-Cobalt Magnets와 대표적으로 Nd-Fe-B와 같은 R_E-based Magnets

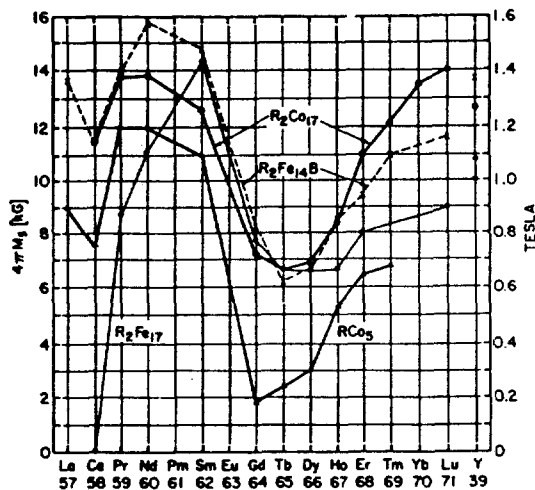


그림 4. 각종 희토류계 영구자석의 포화자화
Fig. 4. Room-temperature spontaneous magnetization values of REPM

로 크게 두가지로 구분한다.^{10) 11)} 그림 4은 실온에서 희토류계 영구자석의 자발자화치를 나타낸 것이다.

IV-1. R_E-Cobalt계 자석

RCo₅계는 희토류 코발트 자석의 1세대이고 R₂Co₁₇계에 비하여 자석특성은 낮지만 보자력이 커 착자가 비교적 용이한 이점을 갖게 되어 오늘날 공업재료로서 중요한 위치를 점하고 있다.

RCo₅계 중에서는 SmCo₅가 주체이고 표 4는 RCo₅계와 R₂Co₁₇계의 자석에 대해 실용화 되고 있는 성분계와 그 자석특성이다.¹¹⁾

표 4. RCo₅계와 R₂Co₁₇계 실용자석의 종류와 특성

Table 4. Properties and sort of utility magnets of RCo₅ and R₂Co₁₇ systems

종 류	자 석 특 성				비 고
	B _r (KG)	H _c (Ke)	H _c (KOe)	(BH)max (MGoe)	
SmCo ₅	7.8-10.2	>7.0	7.0-10.0	15-24	RCo ₅
(Sm, Pr)Co ₅	9.8-10.5	>10.0	8.5-10.0	24-27	"
Ce(Co, Cu, Fe) ₅	5.9-7.8	3.3-6.9	3.0-6.5	8.5-13.5	"
Sm ₂ (Co, Fe, Cu, M) ₁₇	9.2-11.2	5-7.5	4.3-6.8	19-31	R ₂ Co ₁₇ 중보자력형
M : Zr, Hf, Ti	9.2-11.7	>7.5	6.0-11.0	20-32	R ₂ Co ₁₇ 고보자력형
(Sm, Ce)(Co, Fe, Cu, M) ₁₇	8.2-10.0	6.0-10.0	5.3-8.6	16-24	R ₂ Co ₁₇

희토류 자석중 Sm 보다 매장량이 많은 Ce를 이용한 Ce(Co, Fe, Cu)₅계 2상 분리형 자석도 생산되고 있다. (BH)max는 8.5-13.5MGoe 이지만 가격이 안정된 특징이 있다. 표 4에는 없지만 자속의 온도계수가 0-0.02%/C로 낮고 (BH)max가 9-10MGoe인 (Gd, Sm)Co₅자석도 생산되고 있다.

SmCo₅ 자석의 제조 방법의 기본은 Ferrite 자석과 같이 미립자형 소결자석의 개념으로 즉 적당한 크기의 미립자를 만들고 이것을 자계중에 배향시켜 압축 성형시 적당한 온도에서 소결하는 고밀도화 방법이 있지만 SmCo₅가 금속이며 더구나 Sm은 산화가 쉽게 되므로 용해, 미분쇄 또는 소결시에는 Ar, N₂ 가스와의 같은 분위기로 취급에 주의가

필요하다.

두번째 방법은 Co, Sm₂O₃, Ca의 분말을 혼합하고 1,100-1,200°C의 온도에서 Sm₂O₃를 Ca로 환원한 다음에 생성된 Sm을 Co에 확산시켜 합금화하여 합금분말을 얻는 환원 확산법이 있다.

Narasimhan은 산소함유량을 1,000ppm 정도로 억제하고 초전도코일에 의한 강자상중에 입사배향을 이루고 정수압에 의한 방법으로 (BH)_{max} 28.6MGoe를 얻었다.

R₂Co₁₇계 자석은 RC₁₇계 자석에 비해 Fe, Cu, M 등을 포함한 다원계 자석이고 RC₁₇계와 비교해서 고성능이며 또한 고가인 Sm, Co량을 감소시킬 수 있는 특징이 있다.

R₂Co₁₇계 자석은 RC₁₇계에 대해 세 2세대의 회토류 Cobalt계 자석이라고 부르지만 그의 2상 분리형 자석의 개발과정도 대개 3세대로 구분한다.

제 1세대는 Sm(Co, Fe, Cu)₁₇계가 대표이고 제 2세대는 Sm₂(Co, Fe, Cu, M)₁₇계로 중보자력형이며 제3세대는 Sm₂(Co, Fe, Cu, M)₁₇계의 조성 및 열처리를 개량한 계로 본다. Sm₂(Co, Fe, Cu)₁₇계에 Zr의 미량 첨가는 Cu량을 감소, Fe량을 증가한 조성으로 고보자력을 얻는데 커다란 효과가 있다. 종래의 Sm₂(Co, Fe, Cu)₁₇계 자석은 SmCo₅계 자석의 제조 방법과 같이 800°C 부근에서 등온 시료로 고 보자력을 얻었지만 많은 연구자들이 다량 시효후 시료를 수냉하여 자기특성의 효과를 보았다. 一方, 米山 등은 소결자석의 열처리, 조성을 상세히 검토하여 Sm(Co_{0.65}, Fe_{0.28}, Cu_{0.05}, Zr_{0.02})₁₇로 B_r=12KG, H_c=13Koe, (BH)_{max}=33MGoe의 자기특성을 얻었다.

그림 5는 회토류 Cobalt 자석의 Sm₂(Co, Fe, Cu, Zr)₁₇계의 다량 시효와 소결에 관한 모식도이다.

IV-2. Nd-Fe-B계 영구자석

SmCo₅나 Sm₂Co₁₇ 등은 영구자석 재료로써는 우수한 성질을 갖는 화합물이지만 Sm과 Co의 원재료 공급면에서 Nd나 Pr 등의 경희토류와 같이 풍부하지도 않고 Fe와 같이 무진장 하지는 않다.

1973년 Clark는 sputtering에 의해 제작한 Amorphous TbFe₂ 합금을 570K-620K에서 열처리하여 실온에서 보자력이 270kA/m(3.375Koe), 에너지적이 70kJ/m³ (8.75MGoe)인 우수한 영구자석 특성을 얻는 것이 R₁₇-Fe 자석의 최초였다.

Croat 등의 Pr-Fe합금, Nd-Fe합금, Koon 등의 (Fe, B)/Tb-La합금, Hadjipanayis의 Pr, Fe, B, Si합금중 Croat의 Nd-Fe-B합금은 계속 연구하였고 어

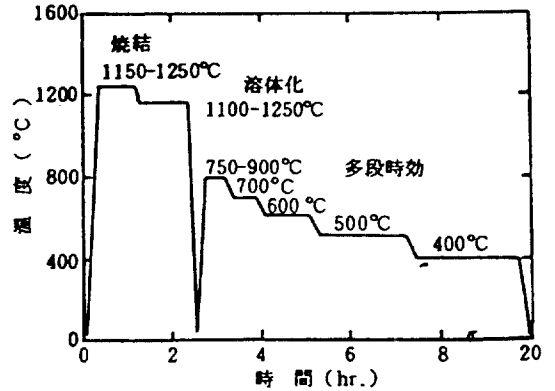


그림 5. Sm₂(Co, Fe, Cu, Zr)₁₇계 자석에 관한 다량 시효와 소결의 모식도

Fig. 5. Sintering and aging treatment cycle of Sm₂(Co, Fe, Cu, Zr)₁₇ system magnet

는 것도 소금냉법에 의해 만들어졌으며 Ribbon으로 고보자력을 얻었다.

1983년에는 佐川 등에 의해 지금까지의 R₁₇-cobalt계와 다른 최대자기에너지적이 40MGoe인 Nd-Fe-B계 자석을 제조하였다. R-Fe계 금속간에 화합물과 같이 R₂Fe₁₁B도 R와 Fe의 Spin이 상호 반평행으로 결합하고 있기 때문에 경희토류(Y, Ce, Pr, Nd, Sm)측은 R와 Fe의 moment가 평행하고 중희토류(Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm)측은 반평행하게 결합되어 있다.

표 5는 R₂Fe₁₁B의 격자정수, 밀도 및 자기적 성

표 5. R₂Fe₁₁B의 격자정수, 밀도 및 자기적 성질

Table 5. Lattice constant a and c, density D and magnetic properties of R₂Fe₁₁B system magnets

R	Lattice constant		Density D(g/cm ³)	Saturation magnetization I(T)@300K	Magnetic moment per formula unit M _f (μ _B /T _c)@300K	Curie temperature T _c (K)	μ(H)@300K
	a(nm)	c(nm)					
Y	0.876	1.200	7	1.42	27.8	571	2.0
Ce	0.875	1.210	7.60	1.17	23.9	422	3.0
Pr	0.881	1.227	7.49	1.56	31.9	569	8.7
Nd	0.881	1.221	7.58	1.60	32.5	586	6.7
Sm	0.882	1.194	7.82	1.52	30.2	620	
Gd	0.874	1.194	8.06	0.833	17.5	659	2.5
Tb	0.877	1.205	7.96	0.703	14.0	620	22.0
Dy	0.876	1.199	8.07	0.712	14.0	598	15.0
Ho	0.875	1.199	8.12	0.807	15.9	573	7.5
Er	0.875	1.199	8.16	0.889	17.7	551	
Tm	0.874	1.194	8.23	1.15	22.6	549	

질을 나타내고 있는데 Nd₂Fe₁₄B의 자기 moment가 가장 크다는 것을 알 수 있다.

Nd-Fe-B자석은 분말 도금법으로 Nd-Fe-B합금의 용해 → 3μm 분쇄 → 자장프레스 → 소결(Ar gas중, 370K) → 열처리(Ar gas중, 900K), 이것은 SmCo₅형 자석의 제법과 유사하지만 고성능의 Nd-Fe-B 자석의 제조에는 고유의 기술이 요구되는 것은 물론이다.

소결후의 열처리는 보자력을 증대시키기 위함이고 Nd나 B량을 증대시킴으로써 보자력은 커지지만 B_r은 낮아진다. 또 Croat, Lee 등 GM에 의해 개발된 Nd-Fe-B 초급냉 자석의 제조공정은 다음과 같다.

- (1) 초급냉법에 의해 Nd-Fe-B 합금의 Ribbon을 제작한다.
- (2) Ribbon을 분쇄한다. 분쇄된 분말을 원료로 하여 3가지의 grade(가칭 A, B, C)의 초급냉 자석이 만들어진다.
- A. 분말을 Epoxy 수지에 굳게한다. (등방성 본드 자석)
- B. 분말을 불활성 분위기에서 약 970K, 140MPa로 Hot press한다. (등방성 Hot press 자석)
- C. 등방성 Hot press 한 것을 커다란 단면적 금형에 넣고 불활성 분위기에서 약 970K, 70MPa로 누른다. (이방성 Die upset 자석)

H. Yamamoto 등은 Nd₁₁Fe₇₂Co₈B_{7.5}V_{1.5}합금 Amorphous ribbon을 roll회전속도 20.7m/s, 고순도 Ar gas 분위기에서 650℃로 열처리 하였을 때 얻은 본드자석의 최대 에너지적은 94.2KJ/m³ (11.775MGOe)이고 밀도는 6.25g/cm³이었다.¹²⁾

A. Fujita 등은 Nd₁₅(Fe_{0.885}Co_{0.30}Ni_{0.10}Ti_{0.015})₇₇B₈ 합금계 자석의 고유보자력 iH_c 10.4KOe와 최대자기에너지적 (BH)_{max} 33.8MGOe를 제조하였다. 특히 Nd₁₅Fe₇₇B₈ 조성의 자석에서 Fe를 Co와 Ni로 복합 치환하면 내식성과 보자력의 양립성이 있는 것을 발견하였다. 또, Ti를 미량 첨가하면 감자곡선의 각형성과 보자력이 높아짐을 알 수 있다.¹³⁾

Sen-lin Ge 등은 R₂Fe₁₇CN_x(R= Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Er)의 자기적 특성을 R₂Fe₁₇N₃-δ와의 비교연구가 보고되었다.¹⁴⁾

그중 R₂Fe₁₇CN_x는 Sm₂Fe₁₇C와 Sm₂Fe₁₇N_x보다 강한 이방성 자계 H_A=135KOe (T=300K), 높은 포화자화 σ_s=139.61emu/g(T=300K), 높은 큐리온도 T_C=778K의 자기적 특성을 갖는다. 특히 이론적 최대에너지적(BH)_{max}는 56MGOe로 평가되었다.

따라서 이론적 최대 에너지적 (BH)_{max}가 64 MGOe인 Nd₂Fe₁₄B와 비교하면 거의 대등하고 큐

리온도 586K보다 192K가 높은 우수성을 갖고 있어 앞으로 영구자석 응용재료로서 뿐만 아니라 대단한 연구대상의 기대가 된다.

V. 본드자석재료

본드자석은 R_E-cobalt계 Nd-Fe-B계의 희토류계 및 MO·6Fe₂O₃(M=Ba, Sr 등)의 Ferrite계의 영구자석 분말과 Plastic이나 고무의 본드제(바인더 및 첨가제)을 Rolling압연, 압출, 사출, 압축 등의 성형 방법으로 기계배향과 자장배향의 이방성과 등방성으로 제조한 것이다. 희토류계 본드자석의 경우에는 본드제를 열가소성 및 열경화성의 Plastic이 사용되고 페라이트계는 천연고무나 합성고무가 사용된다.

본드자석은 잔류자속밀도 B_r와 최대자기에너지적(BH)_{max} 등의 자기특성이 소결이나 주조자석에 비해 낮은 문제점이 있지만 소결이나 주조자석으로는 제조가 불가능한 복잡한 형태로도 제조가 용이하고 가공이 편리한 특징을 지니고 있다.¹¹⁾

V-1. 희토류계 본드자석

희토류계 본드자석은 1979년경부터 시장에 출회하기 시작하여 오늘에 이르고 있다. 본드 자석의 자기적 특성에 미치는 성분은 서로 밀접한 상호관계가 있는 자석분말의 자기특성, 본드제 및 성형제조방법에 따른 배향도에 있다.

열가소형 사출성형법은 사출성형기를 사용하기 때문에 통상적으로 열가소성 수지인 주로 나이론을 본드제로 사용한다. 열경화성 수지를 사용하는 사출성형기가 없는 것은 아니지만 생산성 면에서의 사용되지 않는다. 본드자석은 비중이 8:1로 극단적으로 서로 다른 분말과 수지분말을 혼합하여 제조한 것으로 가능한 수지량을 감소시키면서 자석분말을 이방적으로 얼마나 배열시키느냐에 따라서 고성능 자석을 제조할 수 있다.

분쇄된 자석 분말은 10-40μm 간의 입도분포, 건조가 잘된 plastic분말, 자석분말의 자장배향을 좋게 하기 위한 조제, 내산화성을 향상시킬 조제 등을 포함시켜 加熱混練造粒 한다. 사출조건은 사출온도 250-300℃, 사출압력 50-140kg/cm², 금형온도 100-130℃와 배향자장은 15KOe 이상이다.

그림 6는 R_E-cobalt계 자석인 SmCo₅계와 Sm₂Co₁₇계의 평균입도에 따른 자기특성(B_r, iH_c, (BH)_{max})를 나타낸 것이다.¹¹⁾

그림 6에 나타난 바와 같이 Sm₂Co₁₇계 합금은 평균 입도가 커짐에 따라 B_r, iH_c, (BH)_{max} 등의

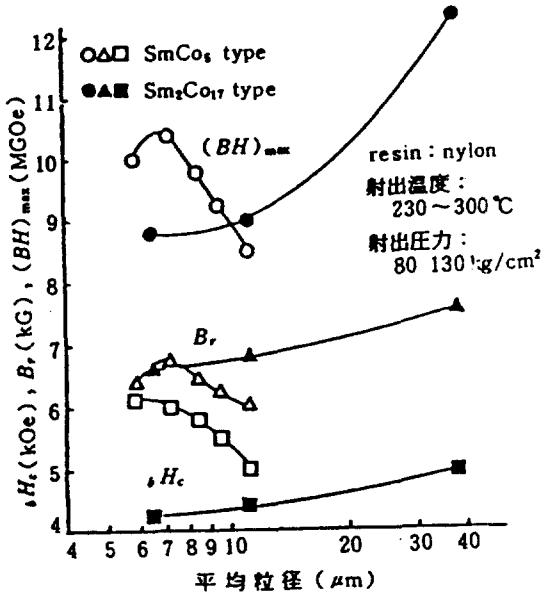


그림 6. 회토류계 자석의 평균입경에 따른 자기특성

Fig. 6. Magnetic properties of REPM according to particle size

자기특성이 높아지고 SmCo₅계 합금은 H_c 는 평균 입도가 커지면 작아지지만 B_r , $(BH)_{max}$ 의 자기특성은 6 μ m 부근에서 가장 높게 나타나고 있다.

열경화형 압축성형법은 합금용해 → 액체화처리 (1,100-1,200°C) → 시효(400-900°C) → 분쇄 → 입도조정 → 예폭시 수지를 주성분으로 한 바인더의 혼합을 자석분말에 첨가 → 자장중배향(15kOe이상) → 가공성형한다. 성형압력은 수 t/cm²으로 열가소형 사출성형 보다는 고압력이기 때문에 성형체 중의 자석분말의 밀도는 상당하다.

열가소형 사출성형에 의한 제품은 밀도가 4-5.5인 것에 반해 열경화형 압축성형에 의한 것은 6.7-7.1g/cm³이다.

표 6은 열가소형 사출형(SAMLET)과 열경화성 압축성형(SAM)법에 따른 주요 회토류계 자석의 자기특성이다.

열경화형 압축성형법에 따른 자기특성이 열가소형 사출형 보다 자속밀도는 1,600-2,100G 보자력에서는 500-4,500Oe가 높으며 최대자기에너지적은 5-6.5MGOe가 더 높게 나타난다.

회토류계 본드자석의 자기적 특성상 소결 회토류 자석 보다는 낮고 소결 페라이트 자석 보다는 높기 때문에 또 일체성형 및 복잡한 형상이 가능하므로 응용분야가 광범위하다. 각종 소형 정밀모

표 6. 열가소형 사출형(SAMLET)과 열경화성 압축성형(SAM)법에 따른 주요 회토류계 본드자석의 자기특성

Table 6. Magnetic properties of injection type(SAMLET) and compression type of bonded REPM

항 목	형 이 방 식		종 이 방 식				비고
	SAM 17	SAM 15	SAM-15A	SAM-13A	SAMLET 10A	SAMLET 8A	
최대자기에너지적 (BH)max(MGOe)	16 17	14 15	14 15	12 13	8.5 10.5	7 8.5	
잔류자속밀도 B_r (kG)	8.6 8.9	7.8 8.1	7.8 8.1	7.3 7.6	6.4 6.8	5.7 6.1	
보자력 (kOe)	6.2 6.8	6.3 6.7	6.0 6.6	6.0 6.4	4.4 5.0	4.4 5.0	
	10 12	10 12	10 12	10 12	7.5 9.5	7.5 9.5	
필요자자장 (kOe)	20이상	20이상	20이상	20이상	20이상	20이상	
가역온도변화 (%/°C)	0.032 -0.037	0.032 -0.037	0.032 -0.037	0.032 -0.037	0.032 -0.037	0.032 -0.037	
밀도(g/cm ³)	6.8-7.1	6.8 7.1	6.8 7.1	6.8 7.1	5.2 5.5	5.2 5.5	
경도(HV,HR)	HV80 120	HV80 120	HV80 120	HV80 120	HR90 130	HR90 130	

터, 소형발전기 등의 회전기기, 스피커, microphone 등의 음향기기, 센서, meter류 등의 계측·통신기기에서 부터 일상 생활용품에 이르기까지 다양한 용도로서 적합하다.

V-2. Ferrite 본드자석

본드자석의 역사는 최초로 출현된 페라이트계 자석으로 1935년 경부터 제조되었고 결합제는 베크라이트와 니스를 사용하였다. 1950년대 말에는 월 약 10톤을 전후하여 생산되었고, 천연고무 공급의 불안정과 가격 등의 문제로부터 결합제는 합성고무와 합성수지로 변천되었고 자석분말도 Ba-Ferrite만이 아니고 Sr-Ferrite도 사용되었다. 1985년의 페라이트계 본드자석의 생산량은 약 11,000-13,000톤으로 추정되고 80% 정도는 고무자석으로 추측된다.

이와 같이 약 25년간에 걸쳐 10톤으로부터 12,000톤으로 생산량이 급진전한 것은 페라이트계 고무자석의 특성을 뛰어나게 이용한 냉장고의 door 용도가 있었기 때문이다.

표 7은 제조방법에 따른 자기특성을 나타낸 것이다. 적층법으로 제조한 것의 밀도와 배향도가 우

수하여 잔류자속밀도, 보자력 및 최대에너지적 등의 자기특성이 자장배향됨에 한하여 가장 높다. 이것은 등방성 소결자석 보다 높은 값이다.

적층법은 이방성을 지닌 Ferrite 자석을 제조하는 것으로 가장 곤란한 방사상 이방성을 갖도록 Ring상 자석을 만드는 것이다. 鳥井道寬他 등은 혼련 → 압연 → 적층 → 소결과 같은 공정의 제조법으로 만들었다.

표 7. 제조방법에 따른 Ferrite계 본드자석의 자기특성

Table 7. Magnetic properties of bonded ferrite magnet according to manufacture method

제조방법	공정	잔류자속 밀도 Br(KG)	보자력 μH_c (Koe)	최대자기 에너지적 (BH)max (MGoe)	상환온도 (°C)
압출법	등방성	1.3-1.8	1.0-1.3	0.4-0.6	120-130
	이방성	2.1-2.4	1.6-2.2	0.8-1.3	"
Roller 압연	등방성	1.2-1.6	0.9-1.4	0.3-0.6	"
	이방성	1.8-2.8	1.5-2.5	0.7-1.8	"
적층법	이방성	3.2-4.2	2.2-3.0	2.3-4.2	"
	등방성	1.3-1.6	1.0-1.3	0.4-0.6	"
Injection 법	등방성	2.3-2.8	2.0-2.2	1.3-1.8	"
	이방성	2.3-2.8	2.0-2.2	1.3-1.8	"

VI. 맺은 말

경자성(영구자석)재료는 잔류자속밀도 Br, 보자력 μH_c , 최대자기에너지적(BH)_{max}의 자기특성을 가장 중요시하는 재료로서 합금계자석, 산화물계자석, 희토류계자석과 본드자석으로 구분할 수 있다. 본고에서는 최대에너지적을 중시하는 경자성재료의 개발현황과 고성능화를 위한 연구동향의 광범위한 내용을 취급하여 지면관계상 피상적인 점에 대해서 많은 양해가 있기를 바랍니다.

1. Alnico 자석은 합금계 자석재료로서 자기특성과 온도특성이 양호하여 1960년대 희토류-Cobalt 자석이 등장하기까지 영구자석중 가장 오랫동안 이용되어 왔으나 고가인 Co로 인해 원료의 제약이 따르고 다양한 제품형태의 응용면에서는 micro화에 효과적으로 대응하지 못하여 계속 감소추세를 나타내고 있다.
2. 산화물계 자석인 육방정 Ferrite는 Magnetoplumbite형의 결정구조로서 $MO \cdot 6Fe_2O_3$ 의 화학조성식을 갖으며 M에는 Pb, Ba, Sr로 알려져 있다. Ferrite의 성능향상을 보면 Pb→Ba→Sr-Ferrite단계로 성장하였고 1990년 Hiroshi

Yamamoto등은 $\{(SrO)_{n-1} (Fe_2O_3)_{n-1}\}_{100-x} (La_2O_3)_x$ 의 자기특성에 고성능화(Br=4.25KG_AH_c=3.05Koe, (BH)max= 4.5MGoe)를 이루어 이방성Sr-Ferrite의 자기특성의 이론치(Br=4.8KG_AH_c=20Koe, (BH)max=5.7MGoe)에 거의 도달한 것으로 사료된다. 그러나 아직도 양질의 산화철, 입도분포제어, 첨가제등을 통한 소결속진과 결정립 성장의 억제등으로 자기특성을 고성능화 하기위하여 계속 연구하고 있다. 특히 Ferrite자석이 값이 가장 싸고 소형의 복잡한 형태로 제작이 가능하고 비중이 작으며 자기, 화학적으로 안정하여 소형motor, 사무자동화(OA)기기, 공장자동화(FA)기기등의 전자공업의 발전과 더불어 가장 많이 광범위하게 사용되고 있다.

3. 육방정 Ferrite자석의 고성능화에 한계를 느끼고 새로운 합금의 자석을 연구개발 하고자 하는 욕망속에 희토류계 자석이 출현하게 되었다. 희토류계 자석인 Nd-Fe-B 자석의 최대 문제점은 온도특성과 내식성으로 Br과 μH_c 의 온도계수가 -0.12%/°C와 -0.6%/°C로 SmCo자석의 -0.03%/°C와 0.3%/°C에 비해 대단히 높다. Br의 온도계수는 Fe일부를 Co로 치환하면 효과적으로 개량 가능하며 Co 10%의 치환에 의하여 -0.08%/°C로, Co 20%의 치환에 의하여 -0.06%/°C까지 낮아지게 할 수 있다. 그러나 Co치환량이 많을수록 보자력이 낮아지는 문제가 따르게 된다. 따라서 Nd-Fe-B 자석은 자기특성을 향상시키는 연구와 Nd계의 약점인 내식성, 내산화성을 증대하기위한 도금기술 개발등이 필요하다. Sen-line 등은 1992년 $Sm_2Fe_{17}CN_x$ 의 연구로 강한 이방성자계 $H_A=135Koe(T=300K)$, 높은 포화자화 $\sigma_s=139.6Jemu/g(T=300K)$, 높은 큐리온도 $T_c=778K$ 의 자기특성을 얻었다. 특히 이론적 최대자기에너지적(BH)max는 56MGoe로 평가되었다. 이론적 최대자기에너지적(BH)max가 64MGoe인 Nd₂Fe₁₄B와 비교하면 거의 대등하고 큐리온도 586K보다 192K가 높은 우수성을 갖고있어 앞으로 영구자석 응용재료로서 뿐만아니라 연구대상에 대단한 기대가된다.
4. Ba, Sr-Ferrite 본드자석은 천연, 합성고부를 주로 본드재료하여 압출, roller압연, 적층, injection법으로 등방성, 이방성자석을 만들어 일체형 및 복잡한 형상이 요구되는 분야에 특히 적합하지만 적층법을 제외하고는 자기특성이 거의 같다. 소결 Ferrite보다는 자기특성이 떨어지기 때문에 영구자석분말, 천연고무등의 각종 본드제, 성형법에 관한 연구가 계속 되어져야한다. 희토류계 본드

자석은 epoxy수지를 주로 분트제로하여 열가소성과 열경화성법으로 등방성, 이방성자석을 만든다. 약간의 첨가제를 사용하여 자기특성을 향상시키고 바인더속에서 배향도를 높이며 최근에는 Nd-Fe-B자석의 제조에도 HDDR (Hydrogenation Decomposition Desorption Recombination)공정의 응용이 가능하므로 고성능화에 연구개발이 계속되고있다. 소결 Ferrite의 자기특성보다는 높고 희토류계 자기특성보다는 낮은 영역과 박형평판형, ring형등의 구조가 다소 복잡한 형상에 응용이 기대된다.

참 고 문 헌

1. 株式会社 総合技術 センタ “永久磁石의 開發, 材料設計と磁氣回路의 解析, 設計應用 技術”P.1-151, 1986
2. 岩間義郎等編 “電氣工学講座3卷 硬質磁性材料”丸善株式會社, 1976
3. Cullity “Introduction to Magnetic Materials” Addison-Wesley Publishing Co., p.556-608, 1972
4. H. Kojima “Fundamental Properties of Hexagonal Ferrites with Magnetoplumbite Structure” Ferromagnetic Materials Volume 3, North-Holland Publishing Co., PP. 305-392, 1982
5. M. Sugimoto “Properties of Ferroplana Type Hexagonal Ferrites” Ferromagnetic Materials Volume 3, North-Holland Publishing Co., PP. 393-440, 1982
6. A. Cochardt, “Modified Strontium Ferrite, a New Permanent Magnet Material” Journal of Applied Physics Vol. 34, NO. 4 (Part 2), PP.1273 - 1274, April, 1963
7. A. Cochardt “Effects of Sulfates on the Properties of Strontium Ferrite Magets” Journal applied Physics Vol. 38, NO. 40, PP. 1904-1908, March, 1967
8. 金子裕治, 穴本修司, 濱村敦 “Al₂O₃ および Cr₂O₃ 添加 によるSrフェライト磁石の高性能化” 粉體および粉末冶金 第34卷 第7號, PP.319-324, 1987
9. Hiroshi Yamamoto, Mitsuru Nagakura and Hiroshi Terada “Magnetic Properties of Anisotropic Sr-La System Ferrite Magnets” IEEE Transaction, Vol. 26, No. 3, PP.1144-1148, May, 1990
10. K. J. Strnat “Rare Earth Cobalt Permanent Magnets” Ferromagnetic Materials Volume 4, North-Holland Publishing Co., PP.134-204, 1988
11. Jens Jensen “Rare Earth Magnetism (Structures and Excitations)” Liarendon Press Oxford, P.1-67, 1991
12. H. Yamamoto, M. Nakakura, T. Katsuno and T. Yamaguchi “Effect of Annealing Treatment on Magnetic properties of Melt Spun Nd-Fe-Co-B-V Ribbons” 日本應用磁氣學會誌 14, PP.185-188, 1990
13. A. Fujita, Y. Fukada and M. Shimamoto “Magnetic properties and Corrosion Characteristics of Nd (Fe,Co,Ni)-B Pseudo-Ternary system” 日本應用磁氣學會誌 14, 189-192, 1990
14. Sen lin Ge, Ying-chang Yang, Qi Pan and Xiao-dong Zhang “Magnetic properties of R₂Fe₁₇CN₈” Journal Applied Physics 72(7), 1 PP. 2989-2992 october 1992