

永久磁石의 磁性材料

Magnetic Materials for Permanent Magnet

임 호 빈

韓國科學技術院 教授

1. 序 言

永久磁石은 솔레노이드(Solenoid)나 電磁石과 달리 電力을 供給하지 않고 磁場을 만드는 소자이다. 永久磁石을 應用하는 機器는 실로 多種多樣한데, 스피커 및 pick up 등의 音響機器, 電流計 등의 各種計測器, 電動機 및 發電機 등의 電氣機器, 마그네트론 마이크로波進行波管 등의 通信機器 등을 들 수 있고 또한 냉장고 문에 사용되는 고무磁石, 磁石판, 各種玩具 등을 들 수 있다.

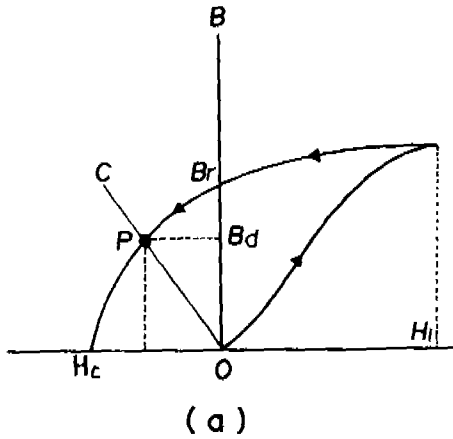
永久磁石의 기능이 空間에 磁場을 發生시키는 것이므로 磁石은 항상 open circuit로 작동한다. 따라서 兩端에 磁極들이 存在하게 되어 磁石은 自体가 發生시킨 磁場과 逆方向의 磁場 즉 反磁場(Demagnetizing Field) 中에 놓이게 된다. 그러므로 最大에 너지積 $(BH)_{max}$ 의 狀態로 磁石을 使用하는 것이 가장 有效하다. 따라서 磁石의 性能은 우선 $(BH)_{max}$ 의 크기로 評價된다. 그러나 $(BH)_{max}$ 는 하나의 기준이지 정확히 $(BH)_{max}$ 상태가 되게 磁石을 設計하지 못할 경우나 그렇게 할 필요가 없을 때도 많다. 이 외에 特性의 溫度계수 등이 重要的 要件이 된다. 뿐만 아니라 製造價格이 重要的 評價의 對象이 되는 것도 당연하다. 예를 들어 $(BH)_{max}$ 가 작더라도 가격이 저렴하면 容積을 크게 하여 필요한 磁場을 얻을 수 있기 때문이다. 그러므로 本文에서는 永久

磁石의 作動原理, 永久磁石材料의 磁氣의 特性 및 現在 使用되고 있는 磁石의 製造方法 등을 소개하고자 한다.

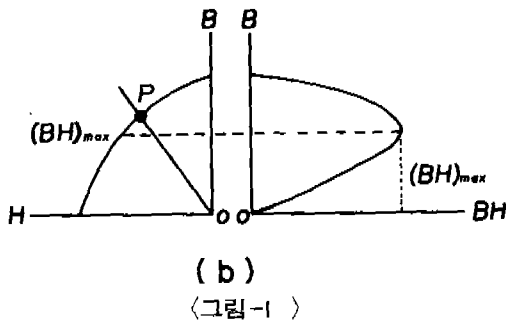
2. 永久磁石의 作動

永久磁石의 기능이 外部에 磁場을 形成시키는 데 있으므로 영구자석은 항상 Open Circuit로 作動한다. 따라서 兩端에 磁極들이 存在하게 되는데 이들 磁極이 反磁場(Demagnetizing Field)을 發生시켜, 永久磁石의 磁束밀도 B는 Closed Circuit(가락지도 양일 때) 경우의 殘留자속밀도 B_r 보다 낮은 값을 갖게 된다. 磁石을 제조한 後에 強한 磁場 H_1 을 加하였다가 제거하면 B는 그림 1(a)에 나타난 곡선을 따른다. 磁石이 作動하는 點 P는 線 OC가 磁化曲線의 1周(Hysteresis Loop)의 둘째 Quadrant와 교차하는 點으로 決定된다.

이 둘째 Quadrant를 減磁曲線(Demagnetizing Curve)라 한다. 따라서 어떤 物質이 永久磁石의 材料로 適合한가 판단하는 데는 H_c 와 B_r 은 물론 이 Curve의 모양도 重要的 要素가 된다. 線 OC의 기울기는 $-(4\pi - Nd)/Nd$ 로 주어지는데 Nd는 자석의 모양에 따라 다르다. 磁石이 그림 2와 같이 棒狀(Prolate Spheroid)인 경우, $c/a=r$ 이라 하면 Demagnetizing Factor는 다음과 같다.

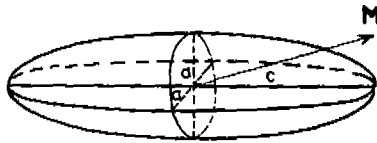


(a)



(b)

(그림-1)



(그림-2)

$$N_c = \frac{4\pi}{(r^2 - 1)} \left[\frac{r}{\sqrt{r^2 - 1}} \ln(r + \sqrt{r^2 - 1}) - 1 \right] \quad (1)$$

$$N_a = N_b = \frac{4\pi - N_c}{2} \quad (2)$$

따라서 磁石이 긴 棒으로 제조되었다면

$$N_c \approx \frac{4\pi}{r^2} (\ln 2r - 1) \quad (3)$$

$$N_a = N_b \approx 2\pi \quad (4)$$

가 되고 $N_a = N_c$ 가 된다. 그러므로 磁石의 길이와 직경을 변화시켜 그 비 r 을 바꿈으로써 OC線 (Load Line)의 기울기를 임의로 변화시킬 수 있다. 그런데 磁石이 空間 (Air Gap)에 저장하는 에너지는 $H_c^2 V_g$ 에 비례하며, 이 에너지는 다음과 같은 關係가

있다.

$$H_c^2 V_g = (B_m H_m) V_m \quad (5)$$

여기서 g 는 Gap, m 은 자석, V 는 容積을 表示한 다. 式(5)에 依하면 에너지는 B 와 H 의 積에 比例 하는데, 磁石의 (BH) 는 그림 1 (b)에서 보는 바와 같 이 B 값에 따라 變하며 最大值 $(BH)_{max}$ 를 갖는다. 일반적으로 磁石을 設計할 때는 c/a 비를 조정하여 P 點이 $(BH)_{max}$ 에 오게 한다. 그림 1 (a)의 特性을 가지는 磁石의 경우, 직경을 증가시키거나 길이를 감소시켜 P 點이 $(BH)_{max}$ 에 오게 하는 것이 좋다. $(BH)_{max}$ 값은 永久磁石의 성능을 나타내는 기준이 된다.

3. 永久磁石 材料의 磁氣의 特性

어떤 物質이 永久磁石의 材料가 되려면, 즉 $(BH)_{max}$ 가 크기 위해서는 우선 B (磁束密度)와 H_c (保磁力)가 큰 값을 가져야 한다.

3. 1 磁束密度

어떤 物質의 磁束密度가 큰 값을 가지려면 우선 그 物質을 구성하고 있는 原子나 이온 (ion)들이 磁氣모멘트 (Magnetic Moment)를 가져야 한다. 原子의 磁氣모멘트 (μ_a)는 그 原子를 구성하는 電子들의 Orbital Angular Moment (L)와 Spin Angular Moment (S)의 合인 Total Mechanical Moment (J)에 기 인하는데 그들의 關係는 다음과 같다.

$$\mu_a = \mu_B \sqrt{J(J+1)} \quad \text{ergs/Oe} \quad (6)$$

여기에서 μ_B 는 電子가 $L=1$ 또는 $S=1/2$ 값을 가졌을 때의 磁氣모멘트이며 Bohr Magnetron (보아 磁子)이라 한다. 어떤 原子나 ion을 구성하는 電子들이 $s(K)$, $p(L)$, $d(M)$, $f(N)$ 殼들을 완전히 채우고 있으면 $J=0$ 이어서 $\mu_a=0$ 이 된다. 그러나 $3d$ 殼이 完全히 차 있지 않아 $J \neq 0$ 인 전이원소 (Transition Element)인 Mn, Cr, Fe, Co, Ni 등이나 $4f$ 殼이 部分的으로 비어있는 希土類 金屬의 原子나 Ion들은 μ_a 를 갖게 된다. 物質을 形成하는 原子들이 μ_a 를 保有하고 있더라도 μ_a 間的 거리 (原子間的 거리)가 크면 상호작용이 약하고 또 熱進動 (Thermal Energy) 때문에 任意의 方向을 갖게 되어 시편 全体로서는 磁氣모멘트가 0이 된다 (常磁性). 일반적으로 固体内에서의 Orbital Angular Moment는

Crystal Field에 의해 묶이게 되어 μ_a 는 J대신 S 값에 비례한다. 그래서 μ_a 를 스핀(Spin)이라고도 부른다. 固体内에서 하나의 μ_a 와 인접하는 μ_a 간에 상호작용하는 에너지를 交換에너지(Exchange Energy, E_{ex})라 하며 E_{ex} 는 量子力學으로 부터 交換積分 J_e 를 사용하여 다음과 같이 表示된다.

$$E_{ex} = 2 J_e S_1 \cdot S_2 \quad (7)$$

S_1 및 S_2 는 原子 1 및 2의 合成스핀角運動量이다. 식(2)에서 보면 $J_e > 0$ 인 경우 S_1 과 S_2 가 平行이면 E_{ex} 가 極小가 되고 $J_e < 0$ 인 경우는 S_1 과 S_2 가 反平行인 경우에 極小가 된다. 따라서 $J_e > 0$ 인 경우는 原子들의 磁氣모멘트가 平行하게 된다는 뜻이 된다. J_e 의 값은 原子간의 거리에 따라 決定되는데 Fe, Co, Ni등이 $J_e > 0$ 여서 μ_a 들이 外部의 磁場없이 같은 方向으로 向하게 되므로 이런 現象을 自發磁化(Spontaneous Magnetization)라 하며 단위부피당의 磁氣모멘트 M_s 를 갖게 된다. 이 현상이 일어나는 물질을 強磁性体(Ferromagnetic Material)라 한다. 結晶全体가 한 方向으로 磁化되어 있으면 磁石이 되나 실제로는 여러개의 磁區(Magnetic Domain)로 分割되어 있어 結晶全体로서는 磁化이력에 따라 磁化 값이 다르며 0으로 될 수도 있다. 이와 같이 E_{ex} 때문에 마치 $10^7 O_e$ 의 磁場을 걸어 준 것처럼 磁化되는 自發磁化 M_s 도 溫度가 上昇하면 熱振動을 받아 크기가 감소, 0으로까지 되는데 그 溫度를 キュ리溫度라 한다. 따라서 強磁性体도 キュ리溫度 이상에서는 常磁性体가 된다.

工學的으로 중요한 磁性材料인 Ferrite라 불리는 鐵의 酸化物에서는 μ_a 를 갖는 Fe Ion들이 酸素Ion들이 形成한 單位格子의 여러가지 格子間位罫에 들어가는데, 各 種類의 Lattice에 屬하는 Fe Ion들의 μ_a 는 $J_e > 0$ 이어서 같은 方向으로 向하고 있으나 한 種類와 다른 種類의 Lattice에 있는 μ_a 끼리는 反對方向($J_e < 0$)으로 向하고 있어 單位格子當의 自發磁化 모멘트는 그 差로 되어 強磁性 材料보다 磁氣모멘트 M_s 가 작게 된다. 이런 물질을 페리 磁性体(Ferrimagnetic Material)라 한다. 따라서 強磁性体나 페리磁性体들이 큰 磁氣모멘트를 保有하여 永久磁石으로 使用될 可能性을 갖게 된다.

3 · 2 保磁力(Coercive Force)

保磁力은 磁氣異方性(Magnetic Anisotropy)에 기

인된다. 磁氣異方性이란 磁性体的 특성이 測定하는 方向에 따라 다르다는 뜻이며 그 原因은 여러가지가 있으나 主된 것은 結晶磁氣異方性(Crystal Magnetic Anisotropy)과 形狀異方性(Shape Anisotropy)이다. 磁性体를 形成하고 있는 原子의 μ_a 는 健全한 棒과 같이 電子의 Orbital Angular Moment는 Crystal Field에 의해 Quench 되어 거의 磁氣모멘트에 기여하지 못하나 磁氣모멘트에 기여하는 Spin Moment와 스핀-軌道相互作用(Spin-Orbit Interaction)을 하게 되는데 그것이 크면 M_s 는 結晶体的 어느 方向으로 向하고 있을 때가 에너지 상태가 낮게 되고 또 다른 方向으로 向하고 있으면 높은 에너지 상태가 된다. Fe나 $FeO \cdot Fe_2O_3$, Ferrite와 같이 결정구조가 立方晶인 경우는 結晶磁氣異方性 에너지 E_A 는 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 가 각각 x, y, z 軸과 이루는 角의 cosine일 때 다음과 같이 表示된다.

$$E_A = K_0 + K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) + \dots \quad (8)$$

여기서 K_0, K_1, K_2 는 상수이다. 일반적으로 $K_2 \ll K_1$ 이어서 $K_1 < 0$ 이면 $\langle III \rangle$ 방향의 에너지 E_A (III)가 最小가 되어 $\langle III \rangle$ 이 磁化容易軸(Easy Axis)이 된다. Co나 Barium Ferrite 같이 결정구조가 육방정이어서 1軸 異方性(Uniaxial Anisotropy)을 가지는 경우는 E_A 는 다음과 같이 表示된다.

$$E_A = K_0 + K_u \sin^2 Q \quad (9)$$

여기에서 Q 는 C軸과 M_s 가 이루는 角이며 $\theta = 0$ 일때 E_A 가 最小이므로 C軸이 磁化容易軸이 된다. C軸과 直角이 되는 方向으로 磁化시키려면 $H_c = 2 K_u / M_s$ 만큼의 磁場을 加하여야 된다. 일반적으로 H_c 는 K/M_s 에 비례하므로 K_1 이나 K_u 값이 큰 재료를 택하면 큰 H_c 값을 얻을 수 있다. 표 1에 여러가지 자성체의 K 값을 나타내었다. 표에서 보면 Fe는 K_1 이 別로 크지 않고, 永久磁石으로 使用되고 있는 Barium Ferrite와 YCo_5 및 $Nd_2 Fe_{14} B$ 가 큰 K_1 값을 갖고 있음을 알 수 있다. K_1 이 別로 크지 않은 재료 (예를 들면 Fe, Ni)도 시편의 모양이 그림 2와 같이 긴 봉으로 되어 있으면 長軸方向이 磁化容易方向이 된다.

그 理由는 그림에서와 같이 C軸(長軸)과 θ 를 이루는 方向으로 磁化되어 있다면 Magnetostatic Energy(靜磁에너지)가 다음과 같이 주어지기 때문이다.

〈표-1〉 포화자화 M_s 및 결정이방성 계수 K_1

Materials	Structure	M_s (emu/cm ³)	K_1 (10 ergs/cm)
Fe	Cubic	1714	4.8
FeO · Fe ₂ O ₃	Cubic	480	-1.1
CoO · Fe ₂ O ₃	Cubic	425	20.0
Co	Hexagonal		45.0
BaO · 6Fe ₂ O ₃	Hexagonal	380	33
YCo ₅	Hexagonal	1080	550
Nd ₂ Fe ₁₇ B	Tetragonal	1200	4200

$$E_{ms} = \frac{1}{2} M_s M_c + \frac{1}{2} (N_a - N_c) M_s^2 \sin^2 \theta \quad (10)$$

式(9)와 (10)을 비교하여 보면 각 θ 에 따른 E_{ms} 는 1軸異方性的 E_A 의 角度的존성과 유사하며

$\frac{1}{2} (N_a - N_c) M_s^2$ 이 K_u 와 같은 關係가 있음을 알 수 있다. 식(10)에서 N_a, N_c 는 각각 M_s 가 a축과 c축을 향하였을 때의 反磁場係數(Demagnetization Factor)인데 시편(磁性체를 形成하는 粒子)의 c방향과 a방향의 길이의 비 c/a 에 따라 決定된다. 따라서 磁性체를 形成하는 粒子(Particle, Grain)들이 針狀으로 나열되어 있으면 큰 H_c 값을 얻을 수 있다.

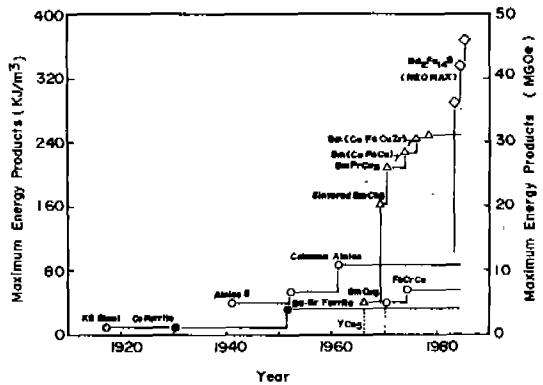
Fe-Ni-Co등의 合金磁石이 이 原理를 利用한, 例이고 γ -Fe₂O₃나 CrO₂ 粒子를 針狀으로 제조하여 Polymer에 분산시켜 제조한 Magnetic Tape(Audio, Video)도 좋은 例가 된다.

4. 永久磁石 材料의 分類

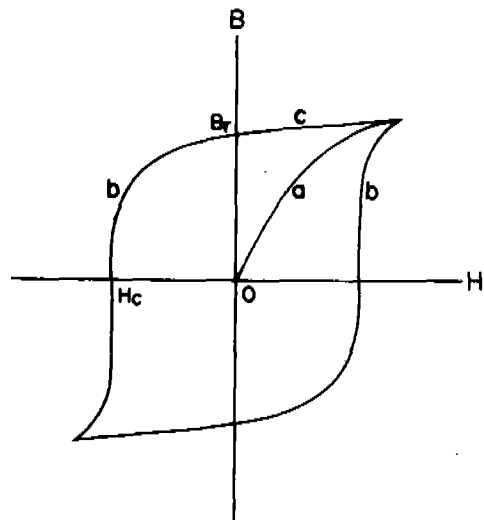
永久磁石 材料는 鋼鐵(Steel), 酸化物(Ferrite), 金屬合金(Alloy), 金屬間化合物(Intermetallic Compound)등의 種類가 있다. 따라서 實로 多樣한 物質이 永久磁石 材料로 개발되었으나 경제성을 고려하여 實用性이 인정되는 材料들의 開發과정을 그림3에 나타내었다.

永久磁石은 製造과정에 따라 鑄造磁石과 粉末磁石등으로 分類할 수도 있으나 여기에서는 保磁力의 發生機構에 따라 分類하겠다.

4. 1 逆磁區의 核生成磁場 H_n 가 保磁力이 되는 경우



〈그림-3〉



〈그림-4〉

異方性磁場 H_A 는 K_u/M_s 에 比例하는데 磁石이 微細粒子로 形成되게 제조하면 높은 保磁力을 얻을 수 있다. 粒子(Grain) 內에 있는 磁壁은 작은 磁場을 걸어 주어도 쉽게 移動하여 初磁化曲線은 그림4의 a와 같이 된다. 그러나 큰 磁場을 걸어 다시 逆방향으로 磁化시키면 曲線 b와 같이 된다. 그 理由는 큰 磁場을 加하였다가 제거하면 모든 磁壁은 이동하여 粒子의 끝에 와서 소멸되고 粒子內의 M_s 는 걸어 준 磁場에 가까운 磁化容易 方向에 있게 되고 (B_r) 다시 같은 方向으로 큰 磁場을 加하면 M_s 가 磁場 方向으로 回轉되며 C곡선을 따른다.

磁場을 제거하면 粒子들 內의 M_s 는 自화용이 방향으로 돌아가서 B는 B_r 가 된다. 이 상태의 磁石에 逆方向의 磁場을 加하면 逆磁區의 核이 生成 되

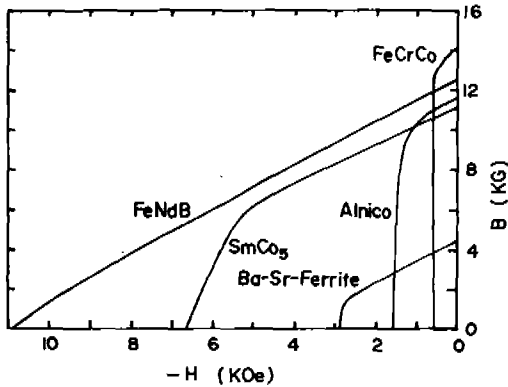
고 그 磁壁이 이동하여 탈자가 일어난다.

그런데 逆磁石의 核을 生成하는 磁場 H_n 가 H_A 에 比例하여 결국 K값이 큰 재료는 H_c 값이 크게 된다. 이 기구를 이용하여 製造한 磁石에는 그림 3 中の Ceramic Process로 製造한 Ferrite 磁石과 $SmCo_5$ 및 $Nd_2Fe_{14}B$ 등이다. 표 1에서 본 바 같이 이들은 모두 큰 K값을 가진 物質이다. $Sm(CoFeCu)_5$ 등은 강자성材料가 아닌 Cu를 분산시켜 磁壁의 이동을 억제하는 追加的인 效果를 얻기위해 개발된 材料들이다.

4. 2 回轉磁化의 反轉磁場이 保磁力이 되는 경우

磁石을 形成하는 粒子크기가 감소하면 ($1\mu m$ 이하) 粒子內에 磁壁이 形成되지 못해 粒子들은 單磁區粒子가 되므로 磁化 過程은 回轉磁化에 의해서만 進行되게 된다. 전술한 바와같이 回轉磁化 시키는 磁場은 비교적 크고, 또한 粒子들을 針狀으로 만들어서 Shape Anisotropy를 크게하면 큰 값의 M_c 를 얻을 수 있다. 그림 3의 Alnico系와 FeCrCo系등의 合金磁石들이 여기에 속한다.

그림 5는 現在 사용되고 있는 永久磁石의 最高特性을 나타낸 것이다.



〈그림-5〉

5. 永久磁石 材料의 開發과 製造 方法

5. 1 永久磁石 材料의 開發

표 2는 美國에서 1970年代初에 生産된 永久 磁石의 응용별 비율을 보여준다. 표에서 보는 바와같이 磁石의 主種은 1940年代初에 開發된 Fe基 合金(Alnico)과 1950年初에 開發된 Barium Ferrite였음을 알 수 있다. 그러나 1980年代 中반에는 표 3에서 보는 바와같이 가정전기기기(TV, VTR, 냉장고 등)의 수요가 急伸長되면서 Barium Ferrite가 가장 많이 生産되었고 또한 1970年代初에 開發된 希土類化合物系($SmCo_5$ 系)가 實用化 되면서 Fe基合金 磁石에 代換하여 Alnico系, 磁石의 生産量이 많이 감소하였음을 볼 수 있다. 그 理由는 표 3에서 보는 바와 같이 單位에너지를 낼 수 있는 磁石의 生産價가 Ba Ferrite의 경우가 Alnico나 $SmCo_5$ 系에 비해 1/5 ~ 1/10까지 낮다는 것이며 希土類化合物系 磁石은 生産價가 Fe基合金의 2倍가 되나 그림 3에서 볼 수 있듯이 $(BH)_{max}$ 는 3倍나 크기 때문이다. 1980年代 中반에 發明되어 現在 開發단계에 있는 Fe-Nd B系 磁石의 製造方法은 希土類化合物系와 비슷하나 希土類(Nd等)가 Co보다 열가이기 때문에 그 生産價는 Fe基合金보다는 비싸나 Co가 많이 필요한 希土類化合物 磁石보다 열가가 될 것으로 알려져 앞으로 希土類化合物 磁石을 代換할 것으로 예측된다. 1970年代初에 發明되어 開發中에 있던 FeCrCo系는 FeNdB系 磁石의 發明으로 別로 實用化가 되지 않을 것 같다. 따라서 本文에서는 Fe基合金, Ferrite 및 希土類化合物系 磁石의 製造方法만 記述하겠다.

〈표-3〉

材 料	生産 量		生産 金 額		平均價格當 에너지積 (mJ/YEN)
	ton	比率(%)	百萬円	比率(%)	
Fe 基合金	2,557	3.4	12,626	15	1.2
Ferrite	72,065	96.0	56,101	65	7.7
希土類化合物	426	0.6	17,978	20	0.6
기 타	5	-	222	-	
합 계	75,053	100.0	86,927	100	

5. 2 製造方法

(a) Alnico系 磁石

Alnico系 磁石은 Fe에 Al, Ni, Co 등을 첨가한 多元系合金인데, 여러種類가 있지만 代表的인 3가지를 들면 그 組成과 性能은 표 4와 같다.

〈표-2〉

Application	Percent of U.S. production by value		
	Alnico	Barium ferrite	Total
Motors, generators, magnetos, and other rotating devices	8	13	21
Loudspeakers	10	6	16
Telephone ringers and receivers, hearing aids, etc.	7	-	7
Meters, switches, controls, etc.	7	-	7
Microwave tubes, computer-related devices, etc.	7	-	7
Separators for ore beneficiation, tramp iron removal, etc.	3	3	6
Holding magnets, coin selectors, toys, novelties, etc.	8	8	16
Other materials (magnet steels, flexible barium ferrite, Remalloy, Cunife, etc.)	50	30	80
			20
			100

〈표-4〉

명 칭	Al	Ni	Co	Cu	Ti	Br(G)	Hc(Oe)	(BH) _{max} (MG Oe)
Alnico 4	12	28	5	-	-	6000	700	1.5
Alnico 5	8	14	24	3	-	13000	600	5.0
Alnico 8	7	15	34	4	5	11800	1300	11.0

위의 조성비로 혼합하여 高温에서 용해시킨 다음 원하는 磁石모양으로 응고(Cast) 시킨다. 그 상태(As-Cast)에서는 특성이 좋지 않아, 성능을 向上시키기 위하여 다음과 같은 熱處理를 한다.

(1) 磁石을 1250℃ 정도까지 加熱하고 이 온도에서 均一한 固溶體(Homogeneous Solid Solution)가 되게 한다.

(2) 500℃ 이하까지 1℃/sec 정도의 냉각속도로 냉각시킨다.

(3) 600℃ 근처에서 4 ~ 10시간 정도 時効 處理를 한다.

以上の 熱處理過程은 Alnico 1에서 Alnico 4 까지

의 磁石製造에 使用하는 方法이다. Alnico 5에서 Alnico 7까지의 磁石은 위 과정(2)의 냉각時 1000Oe 정도의 磁場을 加해 준다. 이렇게 하면 磁場을 加한 方向의 성능은 높아지고 수직 方向의 성능은 低下된다. Alnico 8은 용해하여 응고시킬 때 시편한쪽 으로부터 응고시킴으로써 한 方向으로 길게 늘어진 粒子(Columnar Structure)들이 生成되게 하고, 열 처리時 粒子의 長軸方向(응고방향)으로 磁場을 加한다. 표 4에서 보는 바와같이 熱處理方法 및 응고 方法을 變化시키면 Alnico系 磁石의 (BH)_{max}가 높아지는데 그 理由는 다음과 같이 說明된다. As-Cast 시편은 비교적 큰 粒子(Grain)들로 形成 되어

있는데 시편을 1250°C에 두면 BCC구조(α 相)의 單一相의 固溶體(Single Phase Solid Solution)가 된다. (2)와 같이 서서히 냉각시킬 때 針狀의 微粒子(Rod Like Precipitate)가 Grain의 〈III〉方向으로 석출된다. 이 석출물은 Fe와 Co가 많이 함유된 相으로(α' 相) M_s 값이 큰 強磁性材料이다. 그 中間에 있는 기지(Matrix)는 Al과 Ni이 많이 함유된 α 相으로 M_s 값이 아주 작다. 針狀의 微粒子 크기는 $300 \times 300 \times 1200 \text{Å}$ 정도이므로 單磁區粒子로 되며 H_c 는 形狀異方性에 의해 큰 값을 갖게 된다. 이상과 같이 하나의 相에서 2개의 相이 석출되는 현상을 스피노달 분열(Spinodal Decomposition)라 한다. 열처리(3)과정에서는 α' 相의 M_s 값이 증가하고 α 相의 M_s 값이 감소한다. 따라서 H_c 가 증가된다. Alnico5 磁石은 냉각時 磁場을 加하는데, 스피노달 分解時 磁場을 加하면 Magnetostatic-Energy (靜磁 에너지)를 最小化하기 위하여 針狀의 α' 微粒子가 각 Grain內에서 加한 磁場과 가까운 〈100〉軸 方向으로 석출된다. 그 結果 合金 全体로서 볼 때 磁場의 方向과 平行하는 方向이 磁化 容異方向이 되어 H_c 및 B_r 이 증가하게 되며 B-H Loop이 角形으로 된다. 그런데 α' 相이 석출하는 溫度가 750°C~850°C여서 α' 相이 이 溫度 범위에서 강자성을 가져야 加한 磁場의 효과를 얻을 수 있다. 即 α' 相의 Curie溫度(T_c)가 850°C 정도가 되어야 한다. 그렇기 위하여 표 4에서 보는 바와 같이 Alnico5에는 Alnico 4보다 많은 Co를 첨가하여 α' 相의 T_c 를 증가시켰다. Alnico 8에서는 응고시 Directional Solidification을 함으로써 Grain들이 방향성을 갖게 (Grain-Oriented) 함으로써 性能을 더욱 향상시켰다.

(b) Ferrite 磁石

原料로는 BaCO_3 나 SrCO_3 와 Fe_2O_3 분말을 Barium Ferrite인 경우는 (BaCO_3)와 Fe_2O_3 를 1:6의 비로, Strontium Ferrite인 경우는 BaCO_3 대신 SrCO_3 를 혼합하고 900°C 정도에서 第一次 燒成하여 6方晶(Hexagonal) Ferrite를 生成시킨다. 이것을 Ball Mill 등을 사용하여 $1 \mu\text{m}$ 이하로 粉碎한 다음 PVA(Poly Vinyl Alcohol) 같은 結合劑를 첨가하고 Press로 壓縮成型 한다. 燒結은 1000~1300°C의 대기중에서 수시간 行한다. 이렇게 製成한 시편은 粒子들이 任意의 方向(Random Orientation)으로 向하게 되어 $B_r \approx 2000 \text{Gauss}$, $H_c \approx 2000 \text{Oe}$ 이며 (B

H) $_{\text{max}}$ 는 1.0MGOe 정도가 된다. 물론 소결시 입자가 커지지 않아야 하고 소결밀도가 높아야 된다. 이런 목적으로 Bi_2O_3 등의 소결촉진제도 사용된다. Ferrite도 Press로 압축성형시에 強한 磁場을 加하면 粒子들이 1方向으로 나열된 시편을 얻을 수 있는데, 경우는 B_r 이 2倍인 4000Gauss (Uniaxial Anisotropy 특성 때문)가 되고 H_c 도 2500Oe로 증가하며 B-H Loop의 角形도 향상되어 (BH) $_{\text{max}}$ 는 4.0 MG Oe 정도가 된다. Ba(Sr) Ferrite는 主原料가 酸化鐵로 低價이며 安定한 化合物로 大量生産이 용이하여 製品가격이 낮으므로 磁石材料의 主流이다. 또한 Ferrite의 분말을 고무(Rubber)나 플라스틱에 분산시켜 탄력성이 있는 플라스틱이나 고무磁石을 만들어 냉장고의 박킹(Bucking)이나 컨베이어 벨트 등에 사용한다. 특히 Ferrite 磁石은 B_r 이 금속형보다 작아 Demagnetizing Field가 작으므로 板狀의 자석을 제조하는데 적합하다.

(c) 希土類코발트(RCOs) 磁石

希土類코발트磁石의 製造方法도 Ferrite와 비슷하다. 우선 高溫에서 溶解하여 合金을 만들고 분쇄하여 粒子 크기를 $\sim 5 \mu\text{m}$ 정도 되게 Milling을 한다. 다음에 磁場(10KOe 정도)을 加하여 압축 成形하고 1200°C 정도에서 소결한다. 希土類코발트 中에서 SmCo_5 가 가장 성능이 좋아 主種을 이룬다. 소결을 촉진하기 위하여 용점이 낮은 합금을 첨가하여 액상소결기구를 이용한다. 또한 조성을 약간 변화시켜 一部の Co대신 강자성체가 아닌 Cu를 첨가하고 소결 후에 열처리를 함으로써 常磁性微粒子가 석출되게 하여 磁壁의 이동을 억제하게 제조하여 성능을 향상시키기도 한다. 前述한 바와 같이 Co가 高價여서 磁石의 성능은 Ferrite에 비해 크게 좋으나 生産價가 높으므로 小型화가 필요한 경우에 사용되고 있다. 생산가를 저하시키기 위한 연구가 많았고 SmCo_5 보다 Co함량이 적은 GeCoCr 系도 개발되었으나, 1984년에 Co를 함유하지 않은 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 磁石材料가 발명되어 생산가를 半으로 저하시킬 가능성과 더 우수한 성능으로 SmCo_5 자석의 시장을 잠식할 것으로 보인다. NdFe_{14}B 자석의 製成방법은 SmCo_5 자석製成방법과 거의 동일하여 별도로 기술하지는 않겠다. *