

Pr-Fe-B계 희토류 자석의 물리적 특성 향상에 관한 연구

고재귀 · 임상희

송실대학교 물리학과, 서울 156-743

(1996년 9월 23일 받음, 1996년 11월 8일 최종수정본 받음)

보자력과 최대 에너지적이 높은 Pr-Fe-B 3원계 자석을 얻는 것을 목적으로하여, 조성비와 열처리 온도의 변화에 따른 각 자석의 자기적 특성을 조사하였다. Pr과 Fe의 조성을 달리하여 자석을 만들고 소결 후 550 °C, 585 °C, 625 °C, 990 °C에서 열처리를 하였다. 각 자석의 큐리온도는 310 °C 이었고, SEM과 EDX 분석 결과, 주상인 Pr₂Fe₁₄B상은 14 at.%의 Pr과 86 at.%의 Fe, 미소상인 Pr-rich상은 58 at.%의 Pr과 42 at.%의 Fe로 이루어져있었다. 보자력은 990 °C에서의 열처리 후에 현저히 감소하였고 550 °C, 585 °C, 625 °C에서의 열처리 후에는 모두 증가하였는데 특히 625 °C에서의 열처리 후에 5.6에서 6.3 kOe로 향상되었다. 열처리 온도에 대한 최대 에너지적의 변화는 보자력의 변화와 거의 같은 경향을 보였고, 625 °C에서의 열처리 후에 최대 에너지적을 42.7에서 45.0 MGOe로 약 5% 향상시킬 수 있었다.

I. 서 론

영구 자석의 소재는 포화 자속 밀도가 크고, 높은 일축 결정 이방성 및 큐리 온도를 지녀야하며 잔류 자속 밀도(B_r), 고유보자력(iH_c), 최대 에너지적($(BH)_{max}$) 등의 자기적 특성이 우수해야 한다[1]. LR(Light Rare-earth)-Fe 2원계 화합물은 큰 포화자화(M_s) 값을 가짐에도 불구하고 큐리 온도가 매우 낮고 일축 결정 이방성을 보이지 않을 뿐 아니라 안정된 금속간 상이 적어서 상업화되지 못하였다. 그러나 Sagawa *et. al.* [2, 3]이 Nd-Fe-B 3원계 소결 자석으로부터 뛰어난 자기적 성질을 발견하고부터 LR-Fe-B 3원계 자석에 대한 연구와 상업화가 활발히 진행되었다.

LR-Fe-B 중에서도 Nd-Fe-B 소결 자석의 생산량이 빠른 신장을 보이는 것은 원료 자원이 풍부하고 자기적 특성이 우수할 뿐 아니라 기계적 강도가 우수하여 취급이 쉽고, 비중이 작아서 전자 기기의 경량화가 가능하기 때문이다. Nd-Fe-B계 자석은 실온에서 뛰어난 자기적 특성을 나타내지만, α (잔류자기의 온도계수)와 β (보자력의 온도계수)가 크고 약 135 K에서는 spin reorientation으로 인한 conical spin structure가 발생하여 이방성의 변화가 일어난다[4, 5]. 따라서 이러한 단점을 개선하기 위하여 여러 가지 합금 방법이 연구·개발되고 있다[6, 7].

Nd-Fe-B계 자석에 비해서 Pr-Fe-B계 자석은 실온에서는 거의 비슷한 특성을 나타내지만 spin reorien-

tation이 더 낮은 온도에서 발생하므로 저온에서의 물성 연구, 방위 산업 등 더 넓은 온도 범위에 대해서 응용이 가능하다.

본 연구에서는 Pr_{13.5}Fe₈₀B_{6.5}와 Pr_{13.8}Fe_{79.7}B_{6.5}의 두 조성식으로부터 높은 자기적 특성(B_r , iH_c , $(BH)_{max}$)을 얻는 것을 목적으로하여 각 시편들에 대한 큐리 온도(T_c), 자기 모멘트, 밀도를 측정하고, XRD, SEM, EDX 분석을 통하여 자석의 기본적인 특성을 조사하였으며 조성비와 열처리에 따른 고유보자력(iH_c), 잔류 자기(B_r), 최대 에너지적($(BH)_{max}$) 등을 측정하였다.

II. 실험

Pr(순도 99.9%), Fe(99.9%), B(99.5%)를 사용하여 Ar 분위기의 유도로에서 Pr_{13.5+0.3x}Fe_{80-0.3x}B_{6.5}($x = 0, 1$) 조성의 ingot을 제조하였다. tantalum foil에 싼 ingot을 Ar 분위기의 전기로에서 950 °C로 4주간 균일화 처리를 시킨 후 물에서 냉각하고, 파쇄 후 hydride 방법(500 PSI ; 850 °C)을 이용하여 300 °C와 650 °C에서 weak cohesion과 strong cohesion을 분쇄하였다. 분쇄가 끝난 후, 4.5 시간 동안 ball mill을 사용하여 미분쇄하였고 미분쇄 분말의 평균 입도는 3 μ m로 측정되었다[8, 9].

산소량이 30 ppm 이내로 유지되는 glove box 내에서 미분쇄 분말을 packing하고 pulse magnetizer로 7 T의 field를 가하여 align시킨 후 isostatic press에서 3800 kg/cm²의 압력을 가하여 원통형의 시편을 제조하

* 이 논문은 1995년도 교육부 학술 연구 조성비(신소재 분야)에 의하여 연구되었음.

었다. step furnace를 사용하여 단계적으로 온도를 상승 (950 °C 까지 1 분에 10 °C 씩 상승, 950 °C 에서 1 시간 유지, 1090 °C 까지 1 분에 5 °C 씩 상승) 시킨 후 1090 °C 에서 1 시간 소결을 하였다. 소결 과정 동안 전기로는 10⁻⁴ mbar 정도의 진공상태를 유지했으며 소결 후에 시편은 서냉 (1090 °C 에서 550 °C 까지 1 분에 20 °C 씩 하강, 550 °C 에서 1 시간 유지, 그 이하 온도에서는 1 분에 15 °C 씩 하강) 하였다. 자기적 특성 (H_c , B_r , $(BH)_{max}$)의 향상을 위하여 소결이 끝난 후 Pr_{13.5}Fe₈₀B_{6.5}는 990 °C 에서 1 시간, Pr_{13.8}Fe_{79.7}B_{6.5}는 각각 625 °C, 585 °C, 550 °C 에서 4 시간씩 열처리를 하였다.

시편의 제조 공정을 Fig. 1에 나타내었다.

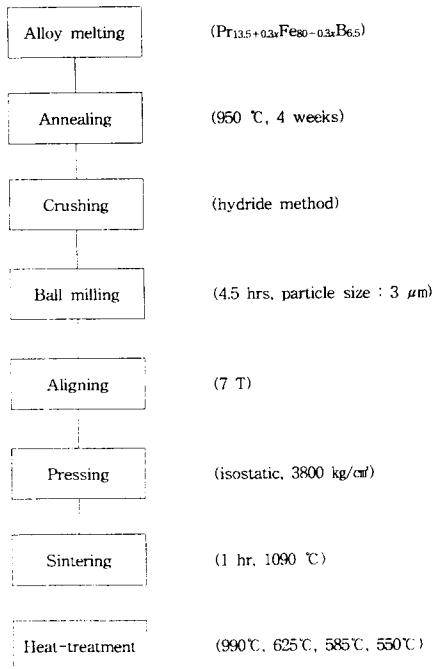


Fig. 1. Processing diagram of specimens

High temperature thermomagnetic analysis를 이용해서 상온에서 500 °C 까지 온도를 상승시키면서 T_c 를 측정하였고, T_c 를 재확인하기 위해서 500 °C 까지 올린 온도를 200 °C 까지 내리면서 T_c 有無를 다시 조사하였다. 시편의 자기적 성질을 확인하기 위해서 실온에서 low temperature thermomagnetic analysis를 이용하여 ingot 을 파쇄한 분말로 magnetic moment를 측정하였다. XRD 측정은 원통형 자석의 c축의 면(00l)에 대해서 행하였고, 이를 통해서 결정 구조를 분석하였으며 SEM

을 이용하여 미세구조를 조사하였다. SEM 사진에 나타난 相의 정량 분석은 EDX로 행하였다.

III. 결과 및 고찰

Pr₂Fe₁₄B 화합물은 T_c 가 291 °C (564 K)로 알려져 있다[3]. 본 실험에서는 Pr과 Fe가 Pr₂Fe₁₄B와 다른 조성비를 갖는 Pr_{13.5+0.3x}Fe_{80-0.3x}B_{6.5} 시편들 모두 큐리 온도가 310 °C로 측정되었고, 그 중에서 Pr_{13.5}Fe₈₀B_{6.5} 시편의 큐리온도 측정 곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 희토류 금속은 원자당 자기 모멘트가 매우 크고, 큰 일축 이방성을 갖지만 T_c 가 금속 자석에 비해 매우 낮은 단점을 가지고 있다.

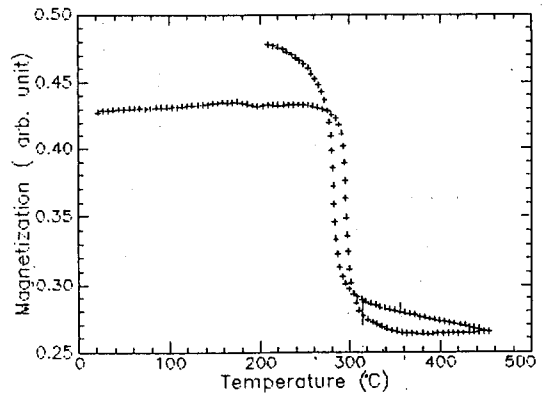


Fig. 2. Curie temperature measurement curve of crushed Pr_{13.5}Fe₈₀B_{6.5} powder.

파쇄 분말에 대해 자화 곡선을 측정한 결과, Pr_{13.5}Fe₈₀B_{6.5}와 Pr_{13.8}Fe_{79.7}B_{6.5} 분말의 15 kOe에서의 자화(M) 값은 각각 108 emu/g, 120 emu/g이었고, 포화자화(M_s)는 각각 127 emu/g, 142 emu/g으로 측정되었다. Pr_{13.5}Fe₈₀B_{6.5} 분말의 자화 곡선을 Fig. 3에 표시하였다.

toluene ($D=0.8669$)을 이용하여 Archimedeian법으로 측정한 Pr_{13.5}Fe₈₀B_{6.5}와 Pr_{13.8}Fe_{79.7}B_{6.5} 소결 자석의 평균 밀도는 모두 7.5 g/cm³이었다. 본 소결 자석에서 측정된 밀도는 Sagawa *et al.* [3]의 밀도와 거의 일치하였으며, Pr-Fe-B계 희토류 자석의 밀도는 Fe, Pr, B의 밀도가 각각 7.86 g/cm³, 6.77 g/cm³, 2.34 g/cm³임을 미루어 볼 때 7.86 g/cm³ 이상으로 나타나는 것은 불가능하다.

Pr_{13.5+0.3x}Fe_{80-0.3x}B_{6.5} 소결 시편의 큐리온도, 자기 모멘트, 평균 밀도를 Table I.에 나타내었다.

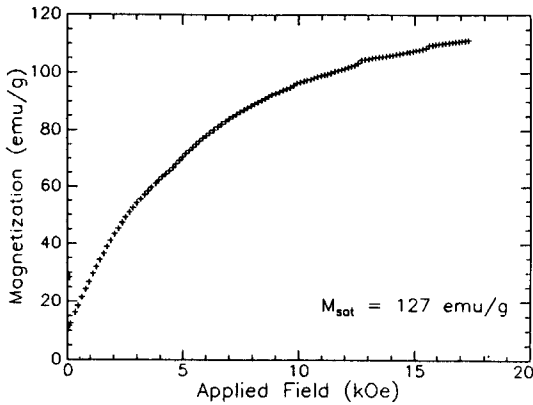


Fig. 3. Magnetization curve of crushed $\text{Pr}_{13.5}\text{Fe}_{80}\text{B}_{6.5}$ powder.

Table I. Properties of $\text{Pr}_{13.5+0.3x}\text{Fe}_{80-0.3x}\text{B}_{6.5}$ magnets.

	oxygen content in the chamber (ppm)	condition of hydride crushing	density (g/cm^3)	T_c ($^\circ\text{C}$)	M_s (emu/g)
$\text{Pr}_{13.5}\text{Fe}_{80}\text{B}_{6.5}$	below 30	500 PSI	7.5	310	127
$\text{Pr}_{13.8}\text{Fe}_{79.7}\text{B}_{6.5}$	below 30	500 PSI	7.5	310	142

$\text{Pr}_{13.5}\text{Fe}_{80}\text{B}_{6.5}$ 의 조성식을 갖는 3개의 원통형 ($7\phi \times 15\text{ mm}$) 자석의 c축의 면 (001)에 대한 X-ray 회절 스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었다. XRD 측정 결과, 3개의 자석 모두 (004), (105), (006), (008)에서 큰 peak가 나타났으며 이로부터 Pr-Fe-B계 자석의 결정 구조와 잘 일치함을 알 수 있었다.

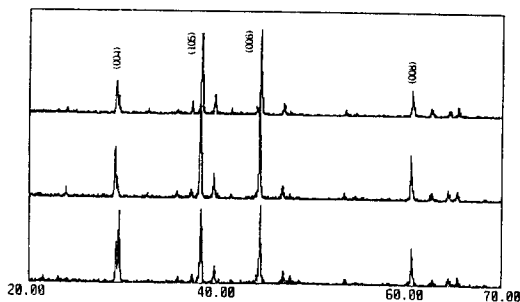


Fig. 4. XRD spectra of cylindrical $\text{Pr}_{13.5}\text{Fe}_{80}\text{B}_{6.5}$ magnet.

1090 $^\circ\text{C}$ 에서의 소결 후 990 $^\circ\text{C}$ 에서 1 시간동안 열처리 한 $\text{Pr}_{13.5}\text{Fe}_{80}\text{B}_{6.5}$ 자석의 SEM 사진을 Fig. 5에 나타내었다. Pr-Fe-B 3원계 화합물은 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Pr-rich, B-rich 상의 3 상으로 이루어져 있다고 알려져 있는데 본 실험에서는 SEM과 EDX 분석을 통하여 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상과 Pr-rich 상 (Fig. 5에서 + 표시 부분)이 각각 14 at. % Pr과 86 at. % Fe, 58 at. % Pr과 42 at. % Fe로 이루어져 있음을 확인할 수 있었다. 일반적으로 Pr-rich 상은 삼중점이나 결정립계를 따라서 존재하는데, 본 미세 조직 관측에서도 이를 확인할 수 있었으며 삼중점과 결정립계에 미소하게 존재하는 Pr-rich 상이 자석의 특성에 일부 기여한 것으로 생각된다. Pr-Fe-B계 자석에서 뛰어난 자기적 특성을 갖는 것은 $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ tetragonal 상이고, Pr-rich 상은 비자성상으로서 용융점이 낮아 액상 소결을 가능하게 한다.



Fig. 5. Scanning electron micrograph of heat-treated $\text{Pr}_{13.5}\text{Fe}_{80}\text{B}_{6.5}$ magnet.

Table II.는 소결 후 990 $^\circ\text{C}$ 에서 열처리를 한 $\text{Pr}_{13.5}\text{Fe}_{80}\text{B}_{6.5}$ 자석의 자기적 특성 측정 결과이다. 소결 후 990 $^\circ\text{C}$ 에서의 1 시간 열처리 후에 (a) 자석은 B_r 이 14.3에서 14.4 kG로 약간 증가하였다. 그러나 H_c 와 $(BH)_{max}$ 는 각각 6.0에서 3.4 kOe로, 43.4에서 30.3 MGOe로 현저하게 감소함을 볼 수 있다. 앞에서도 언급하였듯이

Pr-Fe-B계 희토류 자석은 Pr₂Fe₁₄B 상, Pr-rich 상 그리고 B-rich 상의 3 상으로 이루어져있다. Pr₂Fe₁₄B 상과 Pr-rich 상사이의 공정 반응은 보자력의 향상에 중요한 역할을 하며, grain의 현저한 성장없이 치밀화를 촉진시키는 액상화결을 가능하게 한다. 본 실험에서 990 °C에서의 열처리 후에 보자력이 현저한 감소를 보이는 것은 열처리의 최적 온도인 공정 반응 온도보다 높은 온도에서 열처리를 함으로써 액상의 형성으로 인하여 결정립의 성장이 급격히 진행되었기 때문으로 생각된다. 990 °C에서의 열처리 후에 잔류 자기는 약간 증가하였으나 그 증가량이 미비하고, 보자력의 현저한 감소로 인하여 최대 에너지적이 크게 감소한 것으로 보인다.

Table II. The effect of heat-treatment temperature on magnetic properties of Pr_{13.5}Fe₈₀B_{6.5} magnet.

	sintered at 1090 °C for 1 hr			heat-treated at 990 °C for 1 hr		
	a	b	c	a	b	c
B _r (kG)	14.3	14.3	14.4	14.4	14.4	12.1
iH _c (kOe)	6.0	6.0	5.9	3.4	3.7	3.3
(BH) _{max} (MGOe)	43.4	43.0	42.7	30.3	30.0	29.5

Table III.은 소결 후 550 °C, 585 °C, 625 °C에서 열처리를 한 Pr_{13.8}Fe_{79.7}B_{6.5} 자석의 자기적 특성 측정 결과이다. 잔류자기는 (a) 자석의 경우 소결만 하였을 때와 550 °C에서의 열처리 후에 모두 14.0 kG로 변화가 없었으며, (b) 자석은 14.2 kG에서 585 °C에서의 열처리 후 14.0 kG로, (c) 자석은 625 °C에서의 열처리 후에 14.3에서 14.2 kG로 약간 감소하였다. 그러나, 보자력은 550 °C, 585 °C, 625 °C에서의 열처리 후 모두 증가하였는데, 특히 625 °C에서의 열처리 후에 5.6에서 6.3 kOe로 가장 현저한 증가를 보였다. 이는 열처리에 의해서 Pr 액상이 Pr₂Fe₁₄B 상 중에서 역자구의 핵생성 site가 되는 결합이 제거되기 때문으로, Hiraga *et al.* [10, 11]에 의하면 Nd-Fe-B계 자석에서 열처리 전에는 Nd₂Fe₁₄B 상과 Nd-rich 상의 grain boundary가 툰니처럼 날카로운 부분이 많아 역자구의 핵생성이 비교적 용이하지만 600 °C에서 열처리를 하면 grain boundary가 평활해져 역자구의 핵생성이 최대한 억제되어 보자력이 크게 증가한다고 하였는데 본 실험에서도 역시 이를 확인할 수 있었다. 최

대 에너지적은 550 °C와 585 °C에서의 열처리 후에는 큰 변화가 없었으나, 625 °C에서의 열처리 후에는 42.7에서 45.0 MGOe로 향상되었다.

Table III. The effect of heat-treatment temperature on magnetic properties of Pr_{13.8}Fe_{79.7}B_{6.5} magnet.

	sintered at 1090 °C for 1 hr			heat-treated at 550 °C for 4 hrs	heat-treated at 585 °C for 4 hrs	heat-treated at 625 °C for 4 hrs
	a	b	c	a	b	c
B _r (kG)	14.0	14.2	14.3	14.0	14.0	14.2
iH _c (kOe)	5.7	6.0	5.6	5.8	6.1	6.3
(BH) _{max} (MGOe)	41.7	43.0	42.7	40.7	42.9	45.0

IV. 결 론

본 연구는 Pr-Fe-B계 희토류 자석의 보자력과 최대 에너지적을 높이는 것을 목적으로하여 조성비와 열처리 온도에 따른 물리적인 특성값들의 변화를 조사하였다. 그 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Pr_{13.5}Fe₈₀B_{6.5}와 Pr_{13.8}Fe_{79.7}B_{6.5} 시편 모두, 큐리 온도는 310 °C로 측정되었고, ingot을 파쇄한 Pr_{13.8}Fe_{79.7}B_{6.5} 분말로부터 M_s ~ 142 emu/g을 얻을 수 있었다.
2. 각 자석의 밀도는 7.5 g/cm³이었다.
3. 3원계 공정 반응 온도 아래에서의 열처리로 보자력을 크게 향상시킬 수 있었고, Pr_{13.8}Fe_{79.7}B_{6.5} 조성의 자석으로부터 625 °C에서의 열처리 후에 가장 높은 보자력(iH_c = 6.3 kOe)을 얻을 수 있었다.
4. Pr_{13.8}Fe_{79.7}B_{6.5} 자석으로부터 625 °C에서의 열처리 후에 최대 에너지적을 42.7 MGOe에서 45.0 MGOe로 약 5% 증가시킬 수 있었다.

열처리 온도의 변화에 의해서 Pr-Fe-B계 희토류 자석의 자기적 특성을 향상시킬 수 있었으나, 이들 특성과 물리적인 요인들과의 상호 관계 규명은 앞으로 더 연구해야 할 과제라고 생각한다.

감사의 글

이 논문은 1995년도 교육부 학술 연구 조성비(신소재

분야)에 의하여 연구되었으며 이에 깊이 감사드립니다. 또한, 연구 과정 중에 많은 도움을 주신 Dr. S. G. Sankar(Carnegie Mellon Research Institute, Carnegie Mellon University)에게 감사드립니다.

참고문헌

[1] Y. D. Shin, J. T. Song, J. Kor. Inst. Elec. Elec. Mat. Eng., **9**(1), 93(1996).
 [2] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura, J. Appl. Phys., **55**(6), 2083(1984).
 [3] M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura and K. Hiraga, IEEE Trans. Magn., **MAG-20**(5), 1584(1984).
 [4] M. Q. Huang, E. Oswald, E. B. Boltich, S. Hirosawa, W. E. Wallace and E. Schwab, Physica, **130B**, 319(1985).
 [5] F. Pourarian, S. Simizu, R. T. Obermyer, S.

G. Sankar and W. E. Wallace, 11th international workshop on rare-earth magnets and thier applications, **11**(1), 401(1990).
 [6] Y. Xiao, S. Liu, H. F. Mildrum, K. J. Strnat and A. E. Ray, J. Appl. Phys., **63**(8), 3516(1988).
 [7] D. R. Gauder, M. H. Froning, R. J. White and A. E. Ray, J. Appl. Phys., **63**(8), 3522(1988).
 [8] J. G. Koh, J. Kor. Mag. Soc., **5**(5), 675(1995).
 [9] J. G. Koh, J. Grad. Sch. Soongsil Univ., **13**, 9(1995).
 [10] K. Hiraga., M. Hirabyashi, M. Sagawa and Y. Matsuura, Jpn. J. Appl. Phys., **24**(6), 699(1985).
 [11] K. Hiraga., M. Hirabyashi, M. Sagawa and Y. Matsuura, Jpn. J. Appl. Phys., **24**(1), L30(1985).

Studies on Improving the Physical Properties of Pr-Fe-B System Rare-Earth Magnets

Jae Gui Koh and Sang-Hee Lim

Department of Physics, Soongsil University,

Seoul, 156-743, Korea

(Received 23 September 1996, in final form 8 November 1996)

To obtain the Pr-Fe-B ternary system magnets with higher $(BH)_{max}$, the effect of composition ratio and various heat-treatment temperatures on the magnetic properties of Pr-Fe-B system rare-earth magnets were investigated.

The magnets with various composition of Pr and Fe were heat-treated at 990 °C, 625 °C, 585 °C, 550 °C after sintering.

Curie temperature is 310 °C and quantitative analysis by SEM, EDX shows that the $Pr_2Fe_{14}B$, Pr-rich phase consist of Pr~14 at.%, and Fe~86 at.%, Pr~58 at.% and Fe~42 at.%, respectively. The coercivity is decreased after heat-treating at 990 °C and increased from 5.6 to 6.3 kOe at 625 °C. The maximum energy product is decreased from 43.4 to 30.3 MGOe after the heat-treating at 990 °C but increased from 42.7 to 45.0 MGOe, about 5 %, by heat-treating at 625 °C.