

고특성 $Nd_{12}Fe_{80}B_6(Nb, M)$ ($M=Ti/Cu/Ga$) 급속응고리본의 자기특성

김윤배 · 김창석

한국표준연구소

김동환 · 이갑호 · 김택기

충남대학교 공과대학 금속공학과

(1991년 9월 13일 받음)

단물법 급속응고기술을 이용하여 $Nd_{12}Fe_{80}B_6(Nb, M)$ ($M=Ti/Cu/Ga$) 리본을 제작하고 이의 자기특성 및 미세조직에 관한 연구를 하였다. X-선 회절 및 TEM을 이용한 미세조직 조사 결과, 리본의 이방화에 Ga이 효과적이며, 디스크표면속도 17.9 m/s로 제작한 $Nd_{12}Fe_{80}B_6(Nb, Ga)$ 리본은 약 30 nm의 미세한 결정립으로 구성되고 자유표면이 이방화된 조직으로 형성됨을 알았다. 이 리본을 분쇄하여 자장중에서 정렬시킨 분말의 잔류자속밀도는 0.87 T의 높은 값을 보였으며, 분쇄하기전 리본의 잔류자속밀도에 비하여 약 5% 정도 높았다. 이상의 결과로부터 리본의 자유표면은 이방화가 되고 나머지 부분은 HIREM 특성을 나타내는 새로운 형태의 고특성 급속응고리본의 제조가 가능할 것으로 사료된다.

I. 서 론

급속응고한 Nd-Fe-B계 합금은 우수한 경자기 특성을 나타내며 주로 본드자석의 원료로 사용되고 있다[1]. 그러나, 급속응고기술을 이용하여 제작한 이들 합금분말은 등방성조직으로 형성되어 에너지적이 낮은 단점이 있으므로, 이를 보완하여 고에너지를 얻기 위한 연구가 다각적으로 진행되고 있다. 대표적인 예로써는, 이방성리본의 제조 [2-7] 및 HIREM 재료(등방성 고잔류자속밀도재료)의 개발[8-10] 등을 들 수 있다.

HIREM 특성은 급속응고시 냉각속도를 비교적 빨리하여 $Nd_2Fe_{14}B$ 결정립을 수십에서 수백 nm의 크기로 미세화시킨 등방성 급속응고리본에서 얻어지고 있으며, Stoner-Wholfarth 모델[11]에서 제시된 이론치 이상의 고잔류자속밀도가 얻어지는 것을 말한다[8-10]. 한편, 디스크표면속도를 느리게 하여 Nd-Fe-B 합금을 급속응고하면 $Nd_2Fe_{14}B$ 의 자화용이축인 c축이 리본면에 수직인 방향으로 배열된 이방성리본의 제작이 가능하다. 그러나, 리본의 표면만이 이방화되고 내부는 등방성조직으로 형

성되며[4-7], 또한, 서냉에 의해 $Nd_2Fe_{14}B$ 의 입도가 조대화되어 높은 잔류자속밀도를 유지할 수 있을 만큼의 고보자력이 얻어지지 않는 문제점이 있다[3, 4].

본 연구에서는 고특성 급속응고리본을 제작하기 위하여 고보자력, HIREM 특성을 나타내는 것으로 알려진 Nd-Fe-B-Nb 합금[10]에 Ti, Cu 및 Ga 등을 첨가한 급속응고리본을 제작하고 이들의 미세조직 및 자기특성을 조사하였다. 실험결과, 리본의 자유표면은 이방성 조직을 갖고 나머지 부분은 HIREM 특성을 나타내는 새로운 형태의 급속응고리본 제작이 가능함을 알았다.

II. 실험방법

실험에 사용된 시편의 조성은 $Nd_{12}Fe_{80}B_6(Nb, M)$ ($M=Ti/Cu/Ga$)로써 고주파유도용해로에서 제작한 $Nd_{12}Fe_{80}B_6M_2$ ($M=Nb/Ti/Cu/Ga$) 잉곳트를 원료로 하여 알곤가스 분위기의 아크용해로에서 제작하였다. 급속응고리본은 단물법 급속응고장치를 이용하여 디스크표면속도를 5.4-19.4 m/s로 하여 알곤가스 분위기중에서 제

작하였으며, 제작된 리본의 크기는 약 1-2 mm × 50 mm × 20-150 μm³이었다. 자기특성측정용 시편으로는 리본을 45 μm이하로 분쇄한 다음 이들 분말을 pararrin과 섞어 5 mm × 5 mm³의 케이스에 넣은 다음 1200 kA/m(약 15 kOe)의 자장중에서 정렬시킨 것, 또는, 리본을 약 5 mm × 6 mm × 30 μm³가 되도록 배열한 것을 사용하였다. 이렇게 하여 제작한 시편을 2230 kA/m(약 28 kOe) 또는 4780 kA/m(약 60 kOe)의 자장으로 착자시킨 후 진동 시편마그네토미터(LDJ, 9500)를 이용하여 최대인가자장 800 kA/m(약 10 kOe)하에서 자기특성을 측정하였다. 리본의 미세구조 조사 및 미세조직 관찰에는 각각 X-선회절장치(Rigaku제, 2028형) 및 투과전자현미경(Akashi제, EM002B)을 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

그림 1의 (a), (b) 및 (c)는 자장중에서 정렬시킨 Nd₁₂Fe₉₀B₆(Nb, M) 리본 분말을 2230 kA/m의 자장

으로 착자시킨 후 자기특성을 측정한 결과로써 디스크표면속도(V_s)에 대하여 나타낸 것이다. 그림 1에서 보는바와 같이 각 시편의 자기특성은 복합첨가원소 M의 종류에 관계없이 V_s 에 대하여 거의 유사한 경향을 나타내고 있다. 즉, 보자력(iH_c), 및 잔류자속밀도(B_r)는 V_s 가 증가함에 따라 계속 증가하다가 $V_s = 14.8 - 17.9$ m/s 부근에서 최대치를 나타낸 후 감소한다. 이와같이 V_s 에 따라 자기특성이 변화하는 것은 이미 잘 알려진 바와 같이 Nd₂Fe₁₄B의 입도(grain size) 변화에 기인하는 것으로 사료된다. 즉, V_s 가 증가하면 리본의 냉각속도가 빨라져 Nd₂Fe₁₄B의 입도가 감소하고, 따라서, 보자력이 증가하게 되며, 아울러, 높은 잔류자속밀도의 유지가 가능하게 되는 것으로 사료된다. 한편, $H = 800$ kA/m에서의 자속밀도값(B_m)은 복합첨가원소 M의 종류에 관계없이 V_s 가 증가함에 따라 감소하다가 $V_s = 14.8 - 16.4$ m/s 부근에서 최소치를 나타낸 후 다시 증가하는 경향을 보인다. 이와 같이 V_s 가 증가함에 따라 B_m 이 감소하는 것은 보자력이 증가하여 상대적으로 착자자장

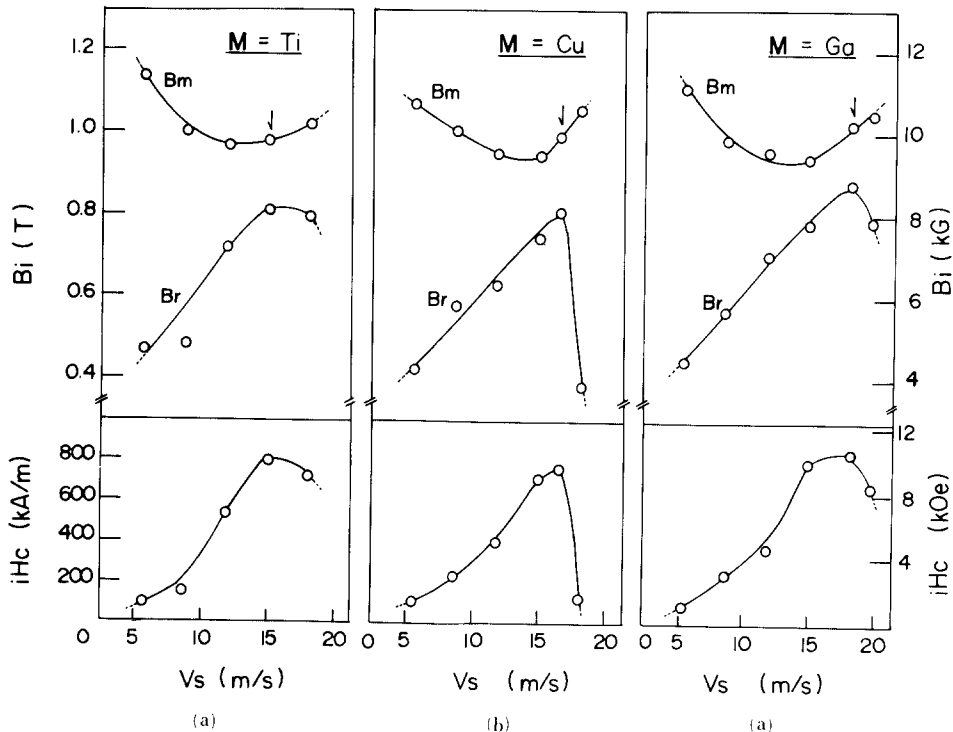


Fig.1. Magnetic properties of the aligned powder of (a) Nd₁₂Fe₉₀B₆(Nb, Ti), (b) Nd₁₂Fe₉₀B₆(Nb, Cu) and (c) Nd₁₂Fe₉₀B₆(Nb, Ga) alloys as a function of disk surface velocity. Magnetic properties were measured after the premagnetization at 2230 kA/m (28 kOe).

(2230 kA/m)이 시편을 포화시키기에 불충분해지기 때문인 것으로 해석된다. 그러나, 여기에서 한가지 특이한 것은 화살표로 표시한 시편에서 보는 바와같이 보자력이 증가함에도 불구하고 앞의 결과와는 상반되게 B_m 이 증가하는 현상이 나타나는 것이다. 이와같이 보자력과 B_m 이 동시에 증가하므로써 화살표로 표시한 시편에서 B_m 은 최대치인 0.8 T 이상의 고잔류자속밀도를 보이고 있으며, 그 원인으로서는 결정립 미세화에 의한 $Nd_2Fe_{14}B$ 의 입자간 상호작용의 효과, 또는, 부분적인 이방성 조직의 형성 등, 두가지 가능성을 생각할 수 있다. 한편, 표시한 곳 이후에서의 B_m 의 상승은 보자력 및 잔류자속밀도가 감소되는 것으로 부터 추정할 수 있는 바와같이 연자성인 비정질상의 형성에 기인한다.

그림 2는 앞서 보자력과 B_m 이 동시에 증가하여 0.8T 이상의 고잔류자속밀도를 나타내는 리본 시편의 자유표면(free-side surface)을 X-선 회절장치로 조사한 결과를 나타낸 것이다. X-선 회절패턴으로부터 각 리본은 정방성의 $Nd_2Fe_{14}B$ 구조로 형성되나 복합첨가원소 M의 종류에 따라 회절선의 강도에 차이가 남을 볼 수 있다. 즉, M=Ti 및 Cu의 경우,

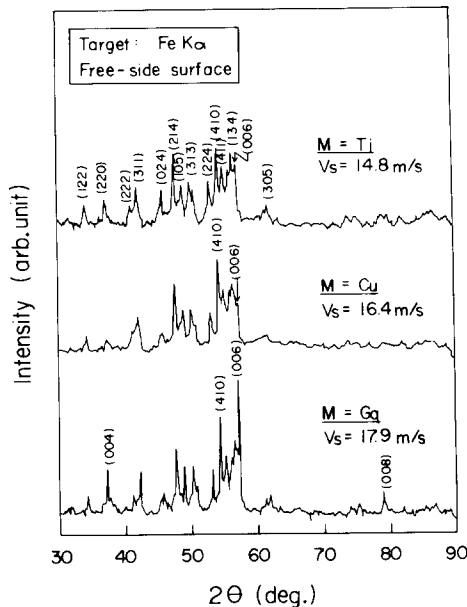


Fig.2. X-ray diffraction patterns of the free-side surface of (a) $Nd_{12}Fe_{80}B_6(Nb, Ti)$, (b) $Nd_{12}Fe_{80}B_6(Nb, Cu)$ and (c) $Nd_{12}Fe_{80}B_6(Nb, Ga)$ melt-spun ribbons.

(410)면의 회절선강도가 강하고 (006) 회절선이 약한 전형적인 등방성조직의 패턴을 보이나, M=Ga의 경우에는 이와 반대로 (006)면이 (410)면 보다 회절선이 강하게 나타나므로써 $Nd_2Fe_{14}B$ 의 자화용이축인 c축이 리본면에 수직한 방향으로 어느정도 배열된 이방성조직을 이루고 있음을 알 수 있다. 이상의 결과로 부터 M=Ti 및 Cu의 경우에는 $Nd_2Fe_{14}B$ 의 입자간 상호작용이 효과적으로 작용하므로써 0.8 T 이상의 고잔류자속밀도를 나타내는 것으로 추측되나, M=Ga의 경우에는 입자간 상호작용 및 자유표면의 이방화가 복합적으로 작용하는 것으로 추측된다. 여기에서 M=Ga의 경우 M=Ti 및 Cu에 비하여 B_m 이 높으며(그림 1 참조) 이와같은 원인이 앞서 언급한 바와같이 입자간 상호작용 및 자유표면의 이방화가 복합적으로 작용하기 때문인 것으로 사료되나 상세한 내용은 후술토록 한다.

그림 3은 X-선 회절패턴으로부터 회절선강도의 비율, $I_{(410)}/I_{(006)}$ 를 산출하여 디스크표면속도에 대해 나타낸 것으로 리본의 자유표면에 대한 결과이다. 여기에서, 리본면의 수직방향에 대한 c축의 배향도가 완전할 경우 $I_{(410)}/I_{(006)}$ 는 "0"이 되고 c축의 배향도가 없는 즉, 등방성인 경우 $I_{(410)}/I_{(006)}$ 의 값은 "2"가 된

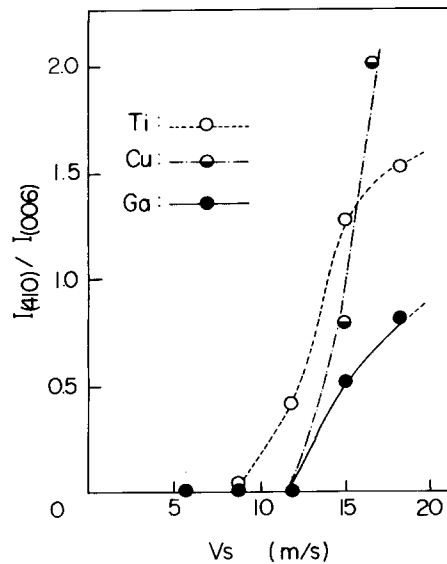


Fig.3. The X-ray intensity ratios, $I_{(410)}/I_{(006)}$, for the free-side surface fo $Nd_{12}Fe_{80}B_6(Nb, M)$ (M=Ti/Cu/Ga) melt-spun as a function of disk surface velocity.

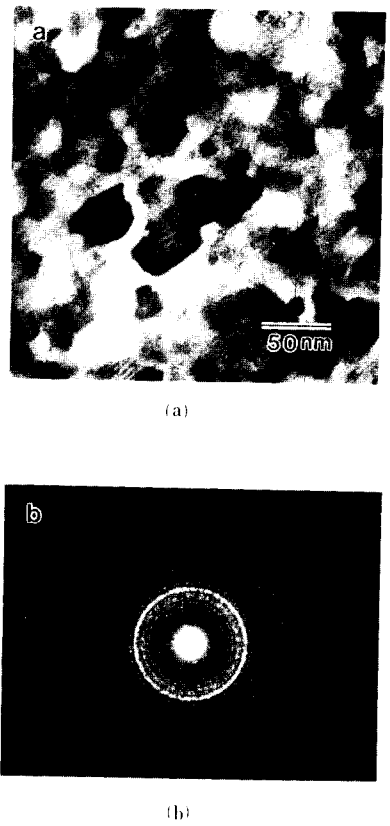


Fig.4. Bright field micrograph (a) and selected area diffraction pattern (b) of Nd₁₂Fe₈₀B₈(Nb, Ga) melt-spun ribbon quenched at V_s=17.9 m/s.

다[4]. 이러한 관점에서 볼 때 디스크표면속도가 느릴수록 c축이 리본면에 수직한 방향으로 용이하게 배열되며, 디스크표면속도가 빨라지면 등방성에 가까운 구조로 형성되려는 경향이 있음을 알 수 있다. 또한 c축의 배향도는 그림에서 보는 바와 같이 자유표면의 경우가 디스크에 접촉된면에 비하여 우수하며, 이러한 경향은 복합첨가원소인 M의 종류에 관계없이 유사하게 나타나고 있다. 그러나, 동일한 V_s의 조건에서 M=Ga의 경우가 M=Ti 및 Cu인 경우에 비하여 I₍₄₁₀₎/I₍₀₀₆₎의 값이 작으며, 이로부터 Ga이 Cu 및 Ti보다 이방화에 기여하는 효과가 큰 것으로 사료된다.

그림 4(a) 및 (b)는 각각 V_s=17.9 m/s로 제작한 Nd₁₂Fe₈₀B₈(Nb, Ga) 급속응고리본의 미세조직 및 전자회절패턴으로써 투과전자현미경을 사용하여 명시

야(bright field)에서 관찰한 것이다. 조직사진 및 전자회절패턴에서 보는 바와같이 리본은 약 30 nm의 미세한 결정립으로 구성되어 있으며, 또한, 등방성 조직을 이루고 있다. 이와같이 결정립이 미세화되면 결정립간의 상호작용이 증가하여 시편의 잔류자속밀도가 증가하며, 등방성 Nd-Fe-B의 경우 Stoner-Wholfarth 모델의 이론적한계인 B/2(약 0.8T) 이상의 높은 잔류자속밀도를 나타내는 원인이 되는 것으로 알려지고 있다[9].

그림 5의 (a), (b) 및 (c)는 각각 그림 2에서 등방성조직을 갖는 것으로 판명된 Nd₁₂Fe₈₀B₈(Nb, Cu) 및 Nd₁₂Fe₈₀B₈(Nb, Ti)과 자유표면이 이방화된 것으로 밝혀진 Nd₁₂Fe₈₀B₈(Nb, Ga) 합금의 감자곡선을 나타낸 것으로, 자장중에서 정렬시킨 분말(실선) 및 분쇄하기 전의 리본(점선)을 각각 4780 kA/m의 자장으로 착자하여 측정된 것이다. 여기에서 리본의 자기특성은 이들을 5 mm* × 6 mm* × 30 mm*가 되도록 배열시킨 후 리본의 길이방향으로 측정하여 조사하였다. 그림에서 보는 바와같이 리본시편의 잔류자속밀도는 모두 0.8T이상의 높은 값을 나타내며, 이는 앞서 언급한 바와같이 결정립 미세화에 의한 입자간 상호작용에 기인하는 것으로 사료된다(그림 4 참조). 한편, 등방성 조직을 갖고 있는 M=Ti 및 Cu의 경우 자장중에서 정렬시킨 분말이 리본의 경우 보다 잔류자속밀도가 작으나, M=Ga의 경우에는 자장중에서 정렬시킨 분말이 리본보다 잔류자속밀도가 크게 나타난다. 이와같은 결과는 그림 2에 나타난 바와같이 리본의 표면이 이방화 되어있기 때문인 것으로 사료되며, 표면이 이방화된 새로운 형태의 고품성 HIREM 리본의 제조가 가능함을 시사하고 있다. 자장중에서 정렬한 Nd₁₂Fe₈₀B₈(Nb, Ga) 분말의 자기특성은 B_r=0.87 T, (BH)_{max}=123.4 kJ/m³ (15.5MG.Oe) 및 iH_c>800 kA/m(10 kOe)이며, 분쇄전 리본에 비하여 약 5%가 높은 잔류자속밀도값을 보였다.

IV. 결 론

Ga을 첨가한 Nd₁₂Fe₈₀B₈(Nb, Ga) 합금을 디스크표면속도 17.9 m/s로 급속응고하여 제작한 리본의 미세구조 조사 결과 자유표면은 이방화가 되고 나머지 부분은 약 30 nm의 미세한 결정립으로 구성된 등방성조직이 형성됨을 알았다. 이 리본을 분쇄하여 자장중에서 정렬시킨 분말은 분쇄전의 리본에 비하여

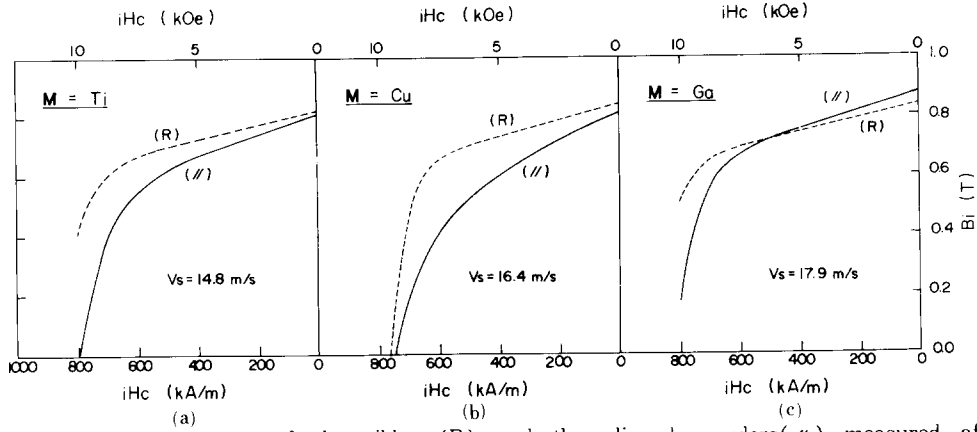


Fig.5. Demagnetization curves of the ribbons(R) and the aligned powders(//) measured after the premagnetization at 4780 kA/m (60 kOe) for (a) $Nd_{12}Fe_{80}B_6(Nb, Ti)$ (b) $Nd_{12}Fe_{80}B_6(Nb, Cu)$ and (c) $Nd_{12}Fe_{80}B_6(Nb, Ga)$ alloys.

잔류자속밀도가 약 5% 높았으며, 이는 리본의 자유 표면이 이방화된 새로운 형태의 HIREM 리본 개발이 가능함을 시사하고 있다.

참고문헌

- [1] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee and F. E. Pinkerton, *J. Appl. Phys.*, **55**, 2078(1984).
- [2] D. Dadon, Y. Gefen and M. P. Dariel, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23**, 3605(1987).
- [3] R. Coehoorn and J. Duchateau, *Mat. Sci. Eng.*, **99**, 131(1988).
- [4] J. Yamasaki, A. Furuta and Y. Hirokado, *IEEE Trans. Magn.*, **25**, 4120(1989).
- [5] T. Kuji, R. C. O'Handley and N. J. Grant, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 2487(1989).
- [6] C. R. Paik, M. Okada and M. Homma, *IEEE Trans. Magn.*, **26**, 1730(1990).
- [7] 김운배, 유권상, 이규원, 김창석, 신현철, 김택기, *한국응용물리학회지*, **4**, 387(1991).
- [8] R. W. McCallum, A. M. Kadin, G. B. Clement and J. E. Keem, *J. Appl. Phys.*, **61**, 3577(1987).
- [9] G. B. Clement, J. E. Keem, J. P. Bradley, *J. Appl. Phys.*, 5299(1988).
- [10] Y. B. Kim, K. W. Lee, C. S. Kim, H. C. Shin, T. K. Kim, M. Okada and M. Homma, 5th MMM-INTERMAG Conf., (Pittsburgh, 1991), to be published in *J. Appl. Phys.*, (1991).
- [11] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley, Massachusetts (1972) pp. 333-340.

Magnetic Properties of High Quality Nd₁₂Fe₈₀B₆(Nb, M) (M=Ti/Cu/Ga) Melt-Spun Ribbons

Y. B. Kim and C. S. Kim

Korea Standards Research Institute, Taejon 305-606

D. H. Kim, K. H. Lee, and T. K. Kim

*Department of Metallurgical Engineering,
Chungnam National University, Taejon 302-764*

(Received 13 September 1991)

Magnetic properties and microstructures of Nd₁₂Fe₈₀B₆(Nb, M) (M=Ti/Cu/Ga) melt-spun ribbons prepared by single wheel technique have been studied. The results of microstructural study have shown that Ga is effective for the orientation of c-axis normal to the ribbon plane. The Ga-added melt-spun ribbon, Nd₁₂Fe₈₀B₆(Nb, Ga), quenched at $V_s=17.9$ m/s was mostly composed of fine grains of about 30 nm in size with the textured free-side surface. The powder of this ribbon aligned in magnetic field showed a high remanence of 0.87 T which was about 5% higher than that of ribbon itself. It is believed that there is a possibility to fabricate a new type of HIREM melt-spun ribbon with highly textured free-side surface.