

NdFe_{10.7}TiB_{0.3}N_x 및 NdFe_{10.7}TiMo_{0.3}N_x 의 자기특성

김윤배 · 김희태 · 김창석

한국표준과학연구원

김택기

충남대학교 공과대학 금속공학과

(1992년 9월 16일 받음)

ThMn₁₂ 구조를 갖는 NdFe₁₁TiN_x 형 화합물에서 B 이 자화 및 큐리온도의 상승에 매우 효과적임이 밝혀졌다. NdFe_{10.7}TiB_{0.3}N_x 의 자화 및 큐리온도는 NdFe_{10.7}Ti_{1.3}N_x 의 경우에 비하여 각각 20 Am²/kg (20 emu/g) 및 90 °C가 높은 148 Am²/kg (148 emu/g) 및 560 °C를 나타내었다. 한편, Mo은 이방성자장의 증가에 효과적이며, 또한, 질화처리시 α-Fe의 생성 억제에 효과적인 것으로 추측된다. NdFe_{10.7}TiMo_{0.3}N_x 의 이방성자장은 약 7960 kA/m (100 kOe)로 NdFe_{10.7}Ti_{1.3}N_x 의 경우에 비하여 약 1590 kA/m (20 kOe)가 증가한 결과를 보였다.

I. 서 론

Sm₂Fe₁₇N_x[1] 및 NdFe₁₁TiN_x[2,3] 등 희토류-철-질소계 화합물은 Nd₂Fe₁₄B[4]에 비하여 큐리온도가 약 150 °C 이상 높고, 일축결정자기이방성이 크며, 내산화성이 강한 특성을 갖고 있다. 이 중에서, Sm₂Fe₁₇N_x는 Nd₂Fe₁₄B에 필적하는 포화자속밀도 및 1990 kA/m (25 kOe)에 달하는 강한 이방성자장을 갖는 것으로 보고되고 있으며[5], 아울러, 실용화에 관한 연구가 급진되고 있다[6-8]. 이에 반하여 NdFe₁₁TiN_x의 포화자속밀도는 Sm₂Fe₁₇N_x에 비하여 작으며 이방성자장 역시 Sm₂Fe₁₇N_x의 1/3 정도이고 큐리온도도 약 20 °C 정도가 낮은 것으로 알려지고 있다[5]. 그러나 Sm₂Fe₁₇N_x에는 고가의 Sm을 함유하고 있어 원료 가격의 측면에서 불리하다. 따라서, NdFe₁₁TiN_x의 자화, 이방성자장 및 큐리온도를 상승시키어 이 화합물로부터 고성능 영구자석을 제조하는 것은 공업적으로 극히 중요하다 할 수 있다. NdFe₁₁TiN_x는 정방정(tetragonal)의 ThMn₁₂ 구조를 이루는 NdFe₁₁Ti을 약 500 °C의 질소가스 분위기에서 열처리하므로써 용이하게 제조된다. 결과적으로, 자화 결정자기이방성 및 큐리온도가 상승하는 것으로 추측되고 있다[2,3]

본 연구에서는 용해 상태에서 단상에 가까운 ThMn₁₂ 구조가 얻어지는 NdFe_{10.7}Ti_{1.3} 합금[9,10]에서 Ti의 일부 B 및 Mo으로 치환한 합금의 질화물을 제조하고 이의 자기특성을 조사하므로써 B 및 Mo이 자기특성에 미치는 효과를 조사하고자 하였다.

II. 실험방법

NdFe_{10.7}TiB_{0.3} 및 NdFe_{10.7}TiMo_{0.3} 합금은 순도 99.9% 이상의 Fe 및 Mo 과 순도 99.5%의 B를 사용하여 알곤가스 분위기의 아크용해로 (DAIA제, ACM-01 type)에서 제작하였다. 질화처리하는 아크로에서 제작한 button 시편을 45 μm 이하로 분쇄하여 자작한 질화처리 장치[9]에 넣고, 정제시킨 질소가스를 흘려가면서 500 °C에서 15분간 행하였다. 질화처리 전후의 자기특성은 각각의 분말을 paraffin과 섞어 1200 kA/m (15 Koe)의 자장중에서 정렬시킨 다음, 최대 인가자장 800 kA/m (약 10 kOe)의 진동시편마그네토미터 (LDJ, model 9500) 및 최대 인가자장 4800 kA/m (약 60 kOe)의 초전도 양자간섭 마그네토미터(SQUID magnetometer, Quantum design NTMS)를 이용하여 자장중 정렬방향 및 그 수직방향으로 측정하여 조사하였다. 한편, 질화처

리 전후의 결정구조는 X-선 회절장치(Rigaku제, 2028형)를 이용하여 조사하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Nd-Fe-Ti 삼원 합금으로 부터 ThMn₁₂ 구조(tetragonal)를 갖는 화합물을 얻기 위해서는 화학양론비(stoichiometry)에 해당하는 NdFe₁₁Ti 조성을 용해한 다음 1000 °C 부근의 고온에서 수십시간 내지는 수주일간의 균질화처리를 행하여야 한다. ThMn₁₂ 구조는 용해시 잔류된 α-Fe 이 균질화처리과정에서 소거되면서 거의 단상에 가깝게 얻어진다[2,3,11-14]. 한편, 화학양론조성보다 Ti의 함유량이 약간 높은 NdFe_{10.7}Ti_{1.3} 조성을 사용하면 용해한 상태에서 ThMn₁₂ 구조가 거의 단상에 가깝게 얻어지며 이 경우 고온에서의 균질화처리과정을 생략할 수 있게 된다[9,10]. 본 실험에서는 NdFe_{10.7}Ti_{1.3}에서 Ti의 일부를 B 및 Mo으로 치환한 NdFe_{10.7}TiB_{0.3} 및 NdFe_{10.7}TiMo_{0.3} 합금을 아크로에서 용해하였으며, 그 결과 이들 합금 역시 용해한 상태에서 ThMn₁₂ 구조의 1-12 상이 거의 단상에 가깝게 형성됨이 확인되었다.

그림 1은 질화처리 전후 NdFe_{10.7}TiB_{0.3} 및 NdFe_{10.7}TiMo_{0.3} 합금의 X-선 회절패턴으로 각 회절선에 표시된 면지수는 ThMn₁₂ 구조로부터 결정된 것이다. 질화처리의 경우, X-선 회절패턴상에서 α-Fe의 존재는 확인할 수가 없으나, 질화처리후에는 2θ=57.1 부근에 broad 한 회절선, 즉, α-Fe (110) 회절선이 강하게 나타나며 이로부터 상당량의 α-Fe 이 생성됨을 알 수 있다. 한편, 질화처리후 1-12 상의 회절선이 저각쪽으로 이동하였음을 볼

Table I. Lattice constants, *a*, *c*, and unit cell volumes *V* of NdFe_{10.7}TiB_{0.3}(N_x) and NdFe_{10.7}TiMo_{0.3}(N_x).

Compounds	<i>a</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	<i>V</i> (nm) ³	Δ <i>V</i> (%)
NdFe _{10.7} TiB _{0.3}	0.859	0.480	0.354	...
NdFe _{10.7} TiB _{0.3} N _x	0.870	0.482	0.365	3.0
NdFe _{10.7} TiMo _{0.3}	0.862	0.481	0.357	...
NdFe _{10.7} TiMo _{0.3} N _x	0.870	0.483	0.366	2.3

수 있는데 이는 이미 잘 알려진 바와같이 질소원자가 침입하여 1-12 상의 격자상수가 증가하기 때문인 것으로 사료된다[2,3]. 표 I에 X-선 회절패턴의 (002) 및 (321) 회절선으로 부터 산출한 질화처리 전후 1-12 상의 격자상수 및 단위포 (unit cell)의 체적을 나타내었다. 표에서 보는 바와같이 질화처리후 격자상수는 증가하며, 단위포의 체적은 대체적으로 2-4 %가 증가한다.

그림 2는 NdFe_{10.7}TiB_{0.3}N_x 및 NdFe_{10.7}TiMo_{0.3}N_x에 대한 자화의 온도의존성 측정 결과로, 비교를 하기 위하여 NdFe_{10.7}Ti_{1.3} 및 NdFe_{10.7}Ti_{1.3}N_x의 경우[9]도 함께 나타내었다. 그림에서 보는 바와같이 NdFe_{10.7}Ti_{1.3}N_x의 큐리온도는 470 °C로 질화전인 280 °C에 비하여 190 °C가 상승한다. 한편, Ti의 일부를 B 및 Mo 으로 치환한 질화물의 경우, 즉, NdFe_{10.7}TiB_{0.3}N_x 및 NdFe_{10.7}TiMo_{0.3}N_x의 큐리온도는 각각 560 °C 및 525 °C로 NdFe_{10.7}Ti_{1.3}N_x에 비하여 각각 90 °C 및 55 °C가 상승하며, 특

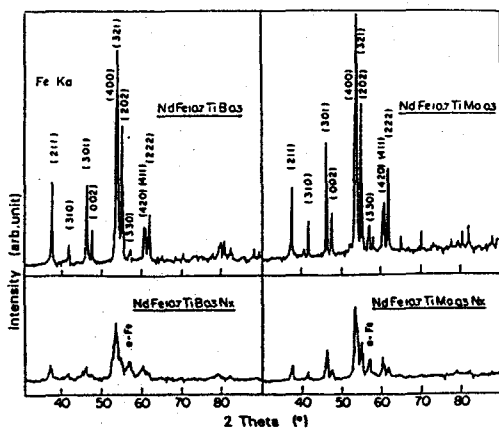


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of NdFe_{10.7}TiB_{0.3}(N_x) and NdFe_{10.7}TiMo_{0.3}(N_x).

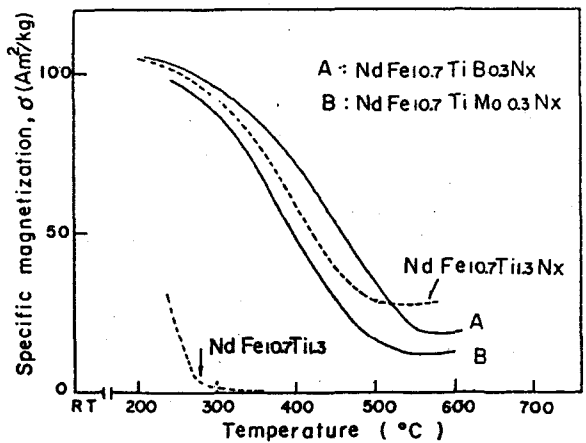


Fig. 2. Temperature-dependent magnetizations of NdFe_{10.7}TiB_{0.3}N_x and NdFe_{10.7}TiMo_{0.3}N_x. Dotted lines (see ref.[9]).

히, B 이 큐리온도의 상승에 효과적임을 알 수 있다. 또한, 각각의 질화물들은 NdFe_{10.7}Ti_{1.3}N_x의 경우와는 달리 큐리온도 이상에서도 자화가 0 으로 감소하지 않으므로 질화물보다 큐리온도가 높은 물질이 공존하고 있음을 알 수 있다. 이는 그림 1의 X-선 회절패턴에서 보는 바와 같이 질화처리에 의하여 생성된 α-Fe 에 기인한다.

그림 3은 질화처리후의 분말시료를 자장중에서 정렬시킨 다음 초전도양자간섭마그네토미터를 이용하여 자장중 정렬방향(∥) 과 수직방향(⊥)으로 자화곡선을 측정한 결과로써, NdFe_{10.7}Ti_{1.3}N_x 및 NdFe_{10.7}TiMo_{0.3}N_x의 경우를 비교하여 나타낸 것이며, 두 자화곡선의 교점으로부터 이방성자장 H_A 를 구할 수 있다. 표 II에 두 자화곡선을 고자장쪽으로 외삽하여 구한 NdFe_{10.7}TiB_{0.3}N_x 및 NdFe_{10.7}TiMo_{0.3}N_x의 이방성자장을 NdFe_{10.7}Ti_{1.3}N_x의 경우와 비교하여 나타내었다. 여기에서 보는 바와같이 Ti 을 B 으로 치환할 경우 이방성자장은 거의 변화하지 않으나 Mo 으로 치환할 경우 이방성자장은 급격히 상승하며 NdFe_{10.7}TiMo_{0.3}N_x의 경우 H_A는 약 7960 kA/m (100 kOe) 로 NdFe_{10.7}Ti_{1.3}N_x에 비하여 약 1590 kA/m (20 kOe) 증가한 값을 나타낸다.

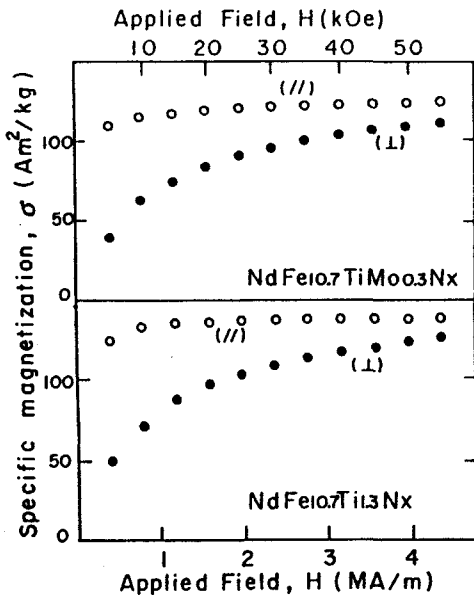


Fig. 3. Magnetization curves of NdFe_{10.7}Ti_{1.3}N_x and NdFe_{10.7}TiMo_{0.3}N_x measured along the parallel (∥) and perpendicular (⊥) to the aligned direction.

Table II. Intrinsic magnetic proerties of NdFe_{10.7}TiB_{1.3}N_x, NdFe_{10.7}TiB_{0.3}N_x and NdFe_{10.7}TiMo_{0.3}N_x.

Compounds	σ_s (Am ² /kg, emu/g)	H_A		T_c (°C)
		(kA/m)	(kOe)	
NdFe _{10.7} Ti _{1.3} N _x	128	6,370	80	470
NdFe _{10.7} TiB _{0.3} N _x	148	6,370	80	560
NdFe _{10.7} TiMo _{0.3} N _x	119	7,960	100	525

한편, 그림 3의 자화곡선은 질화물과 α-Fe의 자화가 혼합되어 측정된 것으로, 이로부터 질화물의 자화값을 직접 결정할 수는 없다. 질화물의 자화값을 결정하기 위해서는 그림 3에서 자장중 정렬방향(∥)으로 측정된 자화값으로부터 α-Fe가 기여한 자화량을 제거해 주어야 한다. 그림 2의 자화-온도의존성 곡선중 질화물의 큐리온도 이상에서 나타나는 자화가 순수히 α-Fe에 기인한다고 가정하면 질화물에 혼합된 α-Fe의 양을 쉽게 추정할 수 있으며, 결국 질화물의 자화값도 결정할 수 있다. 즉, 질화물에 혼합된 α-Fe의 양은 Fe에 대한 σ_s/σ_0 대 T/T_c 곡선 [15] 으로부터 임의의 온도 T에서 Fe의 자화값을 결정할 수 있으므로 이를 이용하여 산출한다. α-Fe가 기여하는 총 자화량은 상온에서의 Fe의 자화값 (218 Am²/kg, 218 emu/g)에 위에서 구한 α-Fe의 양을 곱하면 된다. 이와같은 방법을 이용하여 추산한 NdFe_{10.7}Ti_{1.3}N_x, NdFe_{10.7}TiB_{0.3}N_x 및 NdFe_{10.7}TiMo_{0.3}N_x에 혼합된 α-Fe의 양은 각각 13.0, 8.9 및 5.4 wt.%로 Ti의 일부를 B 또는 Mo 으로 치환함에 따라 α-Fe의 생성량은 감소하였으며, 특히, Mo 이 α-Fe의 생성 억제에 효과적인 작용을 하는 것으로 추측된다. 한편, α-Fe의 자화량을 보정하여 산출한 질화물의 자화값을 표 II 나타내었다. 여기에서 보는 바와같이 Mo 치환은 자화를 감소시키나 B은 자화를 상승시키는 효과가 크며 NdFe_{10.7}TiB_{0.3}N_x의 경우 NdFe_{10.7}Ti_{1.3}N_x에 비하여 20 Am²/kg (20 emu/g) 가 큰 148 Am²/kg (148 emu/g)의 자화값을 나타낸다.

그림 4는 NdFe_{10.7}TiB_{0.3}N_x 및 NdFe_{10.7}TiMo_{0.3}N_x의 자기이력곡선으로서, 불밀을 이용하여 각각 5 μm 정도로 분쇄한 분말을 77 K 에서 3980 kA/m (50 kOe)의 펄스자장으로 착자시킨후 동일한 온도에서 진동시편마그네토미터를 이용하여 측정된 것이다. 그림에서 보는 바와같이 NdFe_{10.7}TiMo_{0.3}N_x의 보자력은 230.8 kA/m (약 2.9 kOe) 로 NdFe_{10.7}TiB_{0.3}N_x보다 크다. 이는, 표 II에서 보인 바와같이 NdFe_{10.7}TiMo_{0.3}N_x의 이방성자장이 NdFe_{10.7}TiB_{0.3}N_x보다 크게 나타난 것과 잘 일치하고 있다.

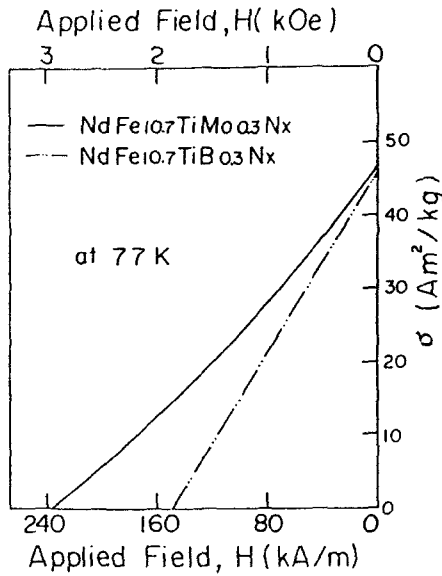


Fig. 4. Magnetic hysteresis curves of the powder of NdFe_{10.7}TiB_{0.3}N_x and NdFe_{10.7}TiMo_{0.3}N_x at 77 K. The samples were premagnetized with 3980 kA/m (50 kOe) pulsed field at 77 K.

IV. 결 론

아크용해로를 이용하여 제작한 NdFe_{10.7}TiB_{0.3} 및 NdFe_{10.7}TiMo_{0.3} 합금에서 단상에 가까운 ThMn₁₂ 구조가 얻어졌다. 이들 합금을 질화처리한 결과, 질화처리전에 비하여 단위포의 체적, 자화, 이방성자장 및 큐리온도가 증가하였으며, B은 자화 및 큐리온도의 상승에, Mo은 질화처리시 α -Fe의 생성 억제 및 이방성자장의 증가에 매우 효과적임이 밝혀졌다. NdFe_{10.7}TiB_{0.3}N_x의 자화 및 큐리온도는 NdFe_{10.7}Ti_{1.3}N_x의 경우에 비하여 각각 20 Am²/kg 및 90 °C가 높은 148 Am²/kg 및 560 °C이었으며, NdFe_{10.7}TiMo_{0.3}N_x은 NdFe_{10.7}Ti_{1.3}N_x보다 이방성자장이 약 1590 kA/m (20 kOe) 큰 7960 kA/m (100 kOe)를 나타내었다.

참 고 문 헌

- [1] J. M. D. Coey and H. Sun, *J. Magn. Magn. Mater.*, **87**, L251 (1990).
- [2] Y. C. Yang, X. D. Zhang, L. S. Kong, and Q. Pan, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2042 (1991).
- [3] Y. C. Yang, X. D. Zhang, S. L. Ge, Q. Pan, L. S. Kong, H. L. J. Yang, B. S. Zhang, Y. F. Ding, and C. T. Ye, *J. Appl. Phys.*, **70**, 5001 (1991).
- [4] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Torawa, H. Yamamoto, and Y. Matsuura, *J. Jpn. Appl. Phys.*, **55**, 2078 (1984).
- [5] 永田浩, 勝井博信, *日本金屬學會會報*, **31**, 253 (1992).
- [6] A. Fukuno, C. Ishizaka, and T. Yoneyama, *J. Appl. Phys.*, **70**, 6021 (1991).
- [7] M. Q. Huang, L. Y. Zhang, B. M. Ma, Y. Zheng, J. M. Elbicki, W. E. Wallace, and S. G. Sankar, *J. Appl. Phys.*, **70**, 6027 (1991).
- [8] M. Endoh, M. Iwata, and M. Tokunaga, *J. Appl. Phys.*, **70**, 6030 (1991).
- [9] 김희태, 김윤배, 김창석, 김택기, *한국자기학회지*, **2**, 114 (1992).
- [10] Y. B. Kim, H. T. Kim, K. W. Lee, C. S. Kim, and T. K. Kim, *Digest of INTERMAG'92 Conf.*, DC-O3, (1992. 4. St. Louis).
- [11] Y. Z. Wang and G. C. Hadjipanayis, *J. Appl. Phys.*, **70**, 6009 (1991).
- [12] M. Anagnostou, C. Christides, M. Pissas, and D. Niarchos, *J. Appl. Phys.*, **70**, 6012 (1991).
- [13] M. Endoh, K. Nakamura, and H. Mikami, *Digest of INTERMAG'92 Conf.*, DC-O1, (1992. 4. St. Louis).
- [14] Wei Gong and G. C. Hadjipanayis, *Digest of INTERMAG'92 Conf.*, DC-O2, (1992. 4. St. Louis).
- [15] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Massachusetts: Addison-Wesley Pub. Co., 1972, p. 123.

Magnetic Properties of NdFe_{10.7}TiB_{0.3}N_x and NdFe_{10.7}TiMo_{0.3}N_x

Y.B. Kim, H.T. Kim, and C.S. Kim

Korea Research Institute of Standards and Science, Taejon 305-606

T.K. Kim

Department of Metallurgical Engineering,

Chungnam National University, Taejon 302-764

(Received 16 September 1992)

It has been found that B is very effective for the increase of magnetization and Curie temperature in NdFe₁₁TiN_x-type compounds having ThMn₁₂-type structure. Experimental results have shown that magnetization and Curie temperature of NdFe_{10.7}TiB_{0.3}N_x are 148 Am²/kg and 560 °C, respectively, by about 20 Am²/kg and 90 °C higher than those of NdFe_{10.7}Ti_{1.3}N_x. On the other hand, Mo is effective for the increase of anisotropy field, and it seems to strongly inhibit the formation of α-Fe phase during the nitrification treatment. The anisotropy field of NdFe_{10.7}TiMo_{0.3}N_x is about 7960 kA/m (100 kOe) which is about 1590 kA/m (20 kOe) higher than that of NdFe_{10.7}Ti_{1.3}N_x.