

α -(Fe, Co)기 Nd-(Fe, Co)-B-Nb-Cu 초미세결정립합금의 자기특성에 미치는 Nd의 영향

조덕호

대전산업대학교 공과대학 금속공학과

조용수 · 김택기

충남대학교 공과대학 금속공학과

송민석 · 김윤배

한국표준과학연구원 전자기연구실

(1999년 1월 12일 받음, 1999년 4월 30일 최종수정본 받음)

Nd 함유량을 2~6 at.%로 변화시킨 α -(Fe, Co)기 Nd-(Fe, Co)-B-Nb-Cu 초미세결정립합금의 미세조직 및 자기특성을 조사하였다. 급속응고된 $\text{Nd}_x(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{90-x}\text{B}_6\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ($2 \leq x \leq 6$, 1at.% 간격) 합금은 $x=3$ 이상에서 비정질상으로 제조되었다. 제조된 비정질합금은 열처리에 의해 α -(Fe, Co) 및 $\text{Nd}_2(\text{Fe, Co})_{14}\text{B}_1$ 상으로 구성된 초미세결정립합금으로 결정화되었다. 최적열처리조건에서 잔류자화는 Nd의 증가에 따라 감소하며, $x=3$ 에서 1.55 T로 최대 값을 나타내었다. 보자력은 Nd 함유량 증가에 따라 직선적으로 증가하여 $x=6$ 에서 4.6 kOe 이었으며, 최대에너지적은 10.6 MGOe 였다.

I. 서 론

초미세결정립(~30 nm)으로 구성되어 있는 α -Fe기 Nd-Fe-B계 희토류자석재료는 고포화자화의 α -Fe 연자성상과, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 경자성상의 교환상호작용에 의하여 고에너지적을 나타내는 것으로 보고되고 있다[1, 2]. 그러나 α -Fe기 Nd-Fe-B계 희토류자석재료는 영구자석 응용에 있어서 중요한 인자인 고보자력을 얻는 것은 쉽지 않다.

α -Fe기 Nd-Fe-B계 희토류자석재료의 보자력 개선은 결정립을 더욱 미세화시키는 방법과 경자성 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 상의 부피분율을 증가시킴으로써 가능하다[3-5]. 결정립은 급속응고법을 이용한 냉각속도조절과 비정질상으로부터 결정상의 성장을 억제시켜 미세화되며, α -Fe기 Nd-Fe-B계 희토류자석재료의 연, 경자성상 계면에서의 exchange coupling을 극대화시킴으로써 보자력을 증가시킨다. 비정질상으로부터 제작되는 초미세결정립 α -Fe기 Nd-Fe-B계 희토류자석재료는 첨가원소가 결정립크기 감소에 영향을 미치는 것으로 알려져 있으나, 정량적인 조절 및 정확한 상구성을 구현하는데 다소 어려움이 있다.

최근에 발표된 α -(Fe, Co)기 Nd-(Fe, Co)-B-Nb-Cu 합금은 약 6 at.%의 낮은 B 함량과 고잔류자화 및 고에너지적의 자기특성을 나타낸다[6]. 본 연구에서는 $\text{Nd}_x(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{90-x}\text{B}_6\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ($2 \leq x \leq 6$, 1at.% 간격) 합금

을 급속응고법으로 제조한 후, Nd 증가에 따른 α -Fe기 Nd-Fe-B계 희토류자석재료의 보자력 개선 가능성을 조사하였다.

II. 실험방법

$\text{Nd}_x(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{90-x}\text{B}_6\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ($2 \leq x \leq 6$, 1at.% 간격)의 조성을 갖는 모합금을 아이크로를 이용하여 Ar 가스 분위기 중에서 제조한 후, Cu 단롤 급속응고장치를 이용하여 리본형상의 비정질시료를 제조하였다. 이때 급속응고는 Ar 가스 분위기 중에서 행하였으며, Cu롤의 표면속도는 35 m/s이었다. 제조된 비정질합금을 약 1×10^{-5} Torr의 진공 하에서 석영관에 밀봉한 후 620 °C에서 720 °C까지 20 °C 간격으로 10분간 열처리를 행하였다. 자기특성은 펄스자석을 이용하여 약 8 T의 자장에서 시편을 착자시킨 후에 진동시편마그네토미터(VSM)를 이용하여 7 kOe의 자장하에서 측정하였다. 열자화곡선(thermomagnetization curve) 측정은 동일한 진동시편마그네토미터를 이용하여 실시하였으며, 이때 1×10^{-5} Torr의 진공을 유지한 후 2 kOe의 자장하에서 상온부터 800 °C까지 5 °C/min로 승온시키면서 측정하였다. 열분석은 시차열분석기(DSC)를 이용하였으며, 상분석 및 미세조직관찰을 위하여 Cu target의 X-선회절장치와 투과전자현미경(TEM)을 사용

하였다.

III. 결과 및 고찰

급속응고된 as-spun Nd_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{90-x}B₆Nb₃Cu₁ (2 ≤ x ≤ 6, x = 1at.% 간격) 합금의 Nd함유량 변화에 따른 비정질상 형성 가능성을 x-선회절장치를 이용하여 조사하였으며, 그 결과는 Fig. 1과 같다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 x = 2 조성에서는 α-(Fe, Co)상이 출현한다. 이로부터 본 연구의 조성 및 급속응고 조건에서 2 at.% Nd 합금의 경우 비정질상이 형성되지 않음을 알 수 있다. 한편, x = 3 이상의 전조성에서는 비정질상으로 제조되었음을 확인하였다.

비정질상으로 제조된 as-spun Nd_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{90-x}B₆Nb₃Cu₁ 합금의 결정화과정을 조사하기 위하여 시차열분석을 행한 결과는 Fig. 2와 같다. Fig. 2에서 2개의 발열 peak이 나타나는 것으로 보아 2단계에 걸쳐 결정화가 일어남을 알 수 있다. x = 6의 경우 1차 결정화가 약 420 °C에서 시작되어 약 600 °C까지 지속되나, 2차 결정화 온도는 전조성에서 거의 같은 온도임을 알 수 있다. Fig. 2의 결과는 Nd 함유량이 증가할수록 결정화과정에서 비정질상으로부터 1차 결정상의 형성이 넓은 온도범위에서 이루어짐을 나타낸다. 이는 (Fe₃B)-(Nd₂Fe₁₄B₁) 형 합금의 결정화 과정 [7]과 다른 결과이다.

Fig. 3(a), (b)는 x = 6 합금의 결정상을 조사하기 위하여 열자화곡선을 조사한 결과이다. Fig. 3 (a)의 as-spun 시료는 비정질상의 Curie 온도 보다 높은 약 420 °C에서 결정화가 시작되어 약 600 °C에서 1차 결정화가 완료된다. 1

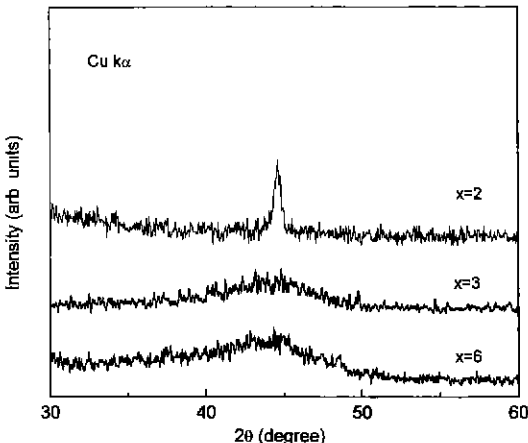


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of as-spun Nd_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{90-x}B₆Nb₃Cu₁ (x = 2, 5, 6) alloys.

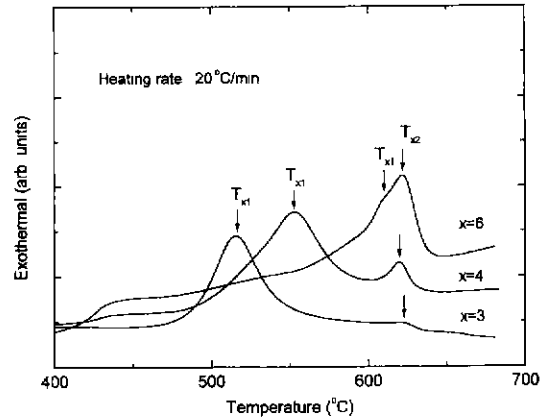


Fig. 2. DSC curves of melt-spun Nd_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{90-x}B₆Nb₃Cu₁ (x = 3, 4, 6) alloys.

차 결정화과정에서 생성되는 강자성상은 Nd₂Fe₁₄B₁ 경자성상의 Curie 온도보다 높은 온도에서 출현함을 알 수 있다 따라서 비정질상으로부터 생성된 강자성상은 Nd₂Fe₁₄B₁ 경자성상보다 Curie온도가 높은 자성상임을 예상할 수 있다. 또한 열자화곡선의 1차 결정화과정에서 제 2의 강자성상이 출현한 것으로 보이는 자화변화가 나타나지 않으며, 이것으로부터 생성된 강자성상이 단상임을 추측할 수 있다. 한편, 약 640 °C에서 온도에 대한 자화의 온도변화율(dM/dT)이 음으로 증가한다. 이로부터 2차결

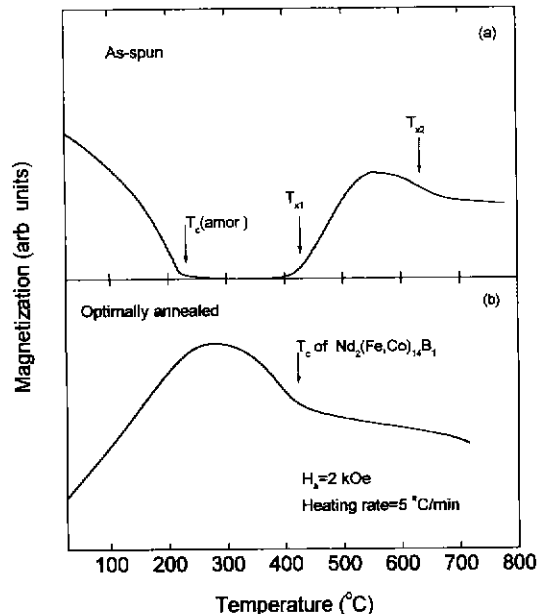


Fig. 3. Thermo-magnetization curves of (a) as-spun and (b) optimally annealed Nd_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{90-x}B₆Nb₃Cu₁ alloys.

정화 온도에서 생성된 상은 Curie 온도가 2차 결정화온도보다 낮은 상자성상임을 알 수 있다. 2차 결정화온도에서 자화의 감소는 강자성원소(Fe, Co)가 확산되어 생성되는 상자성상의 출현으로 인하여 1차 결정화에서 생성된 강자성 기지(matrix)의 자화값이 감소하였기 때문으로 사료된다. 이상의 결정화과정에 대한 결과는 Fig. 2의 결과와 잘 일치한다. Fig. 3(b)는 700 °C에서 10분간 열처리한 후 조사된 $x=6$ 의 열자화곡선이다. 400 °C에서의 자화변화는 경자성상의 Curie 온도임을 예상할 수 있으며, 700 °C까지 다른상이 형성되지 않음을 알 수 있다. Fig. 3(b)의 결과로부터 경자성은 Co 치환에 의하여 $Nd_2Fe_{14}B_1$ 의 Curie온도가 증가한 $Nd_2(Fe, Co)_{14}B_1$ 으로 판단된다. 연자성상은 약 400 °C 이상에서의 자화감소경향 분석에 의하여 Co가 치환되어 α -Fe의 Curie 온도를 증가시킨 α -(Fe, Co)상으로 사료된다. Fig. 2 및 Fig. 3(a), (b)의 결과로부터 1차 결정화의 경우 연자성상인 α -(Fe, Co)상이 나타나며, 2차 결정화상은 $Nd_2(Fe, Co)_{14}B_1$ 임을 예상할 수 있다. 결정상을 확인하기 위하여 $x=6$ 합금을 2차결정화온도, T_{x2} 이상인 700 °C에서 10분간 열처리한후 x-선회절장치를 이용하여 조사한 결과는 Fig. 4와 같다.

Fig. 4에서 α -(Fe, Co)상과 $Nd_2(Fe, Co)_{14}B_1$ 으로 판단되는 회절상이 나타난다. 이상의 결과로부터 $Nd_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{90-x}B_6Nb_3Cu_1$ 합금조성에서 Nd가 6 at.%까지 증가하여도 α -(Fe, Co) 및 $Nd_2(Fe, Co)_{14}B_1$ 의 2 상으로 구성된 α -(Fe)-($Nd_2Fe_{14}B_1$)형 경자성재료의 제조가 가능함을 알 수 있다.

Fig. 5는 $x=3, 6$ 에 대하여 열처리온도에 따른 보자력

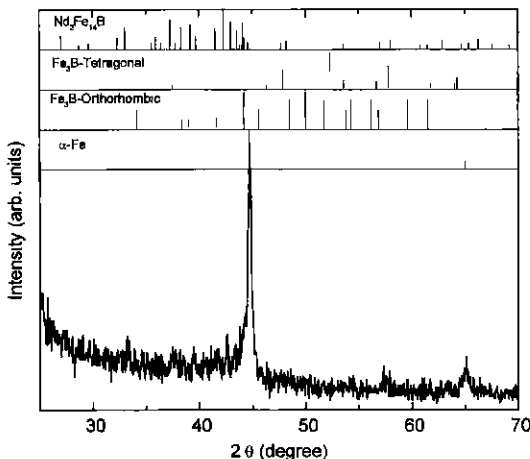


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of an optimally annealed $Nd_6(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{94}B_6Nb_3Cu_1$ alloy.

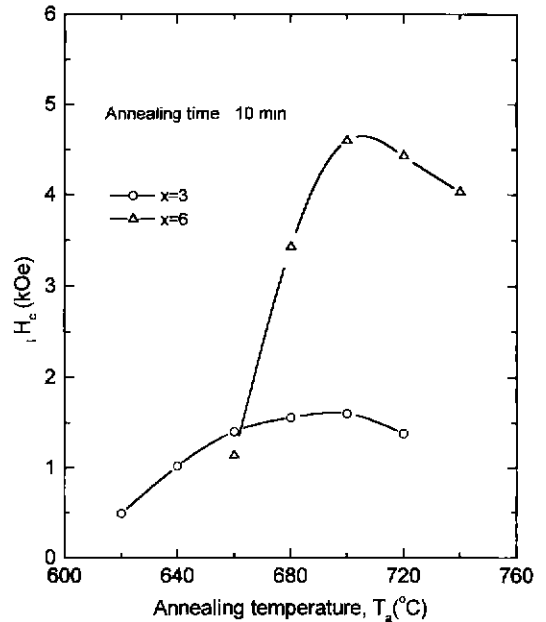


Fig. 5. Magnetic properties of melt-spun $Nd_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{90-x}B_6Nb_3Cu_1$ alloys as a function of annealing temperature.

의 변화를 조사한 결과이다. $x=6$ 의 보자력은 700 °C에서 4.6 kOe를 나타내며, 이는 (Fe₃B)-(Nd₂Fe₁₄B₁)형 합금에서 연경자성상의 결정립크기가 10 nm일 때의 이론적

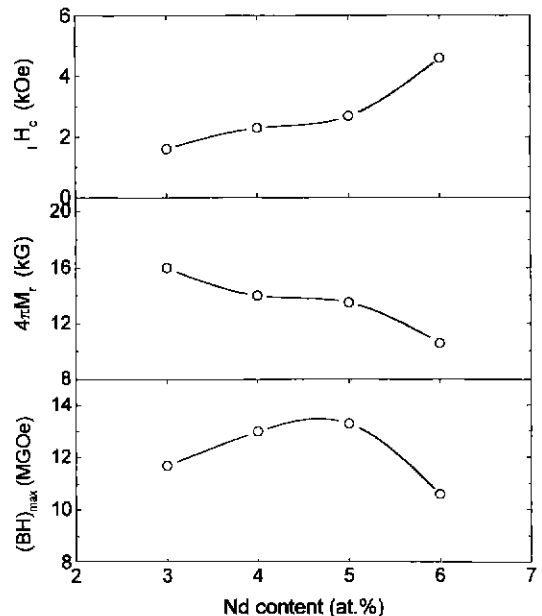


Fig. 6. Magnetic properties of melt-spun $Nd_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{90-x}B_6Nb_3Cu_1$ alloys as a function of Nd contents.

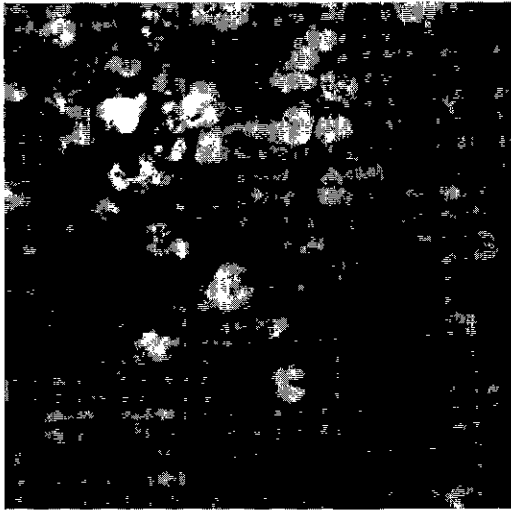


Fig. 7. TEM bright field micrograph of an optimally annealed $Nd_6(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{94}B_6Nb_3Cu_1$ alloy.

보자력인 3.75 kOe[7]보다 큰 값이다. 이와 같은 결과로부터 $x=6$ 은 $x=3$ 과 같은 $(\alpha-Fe)-(Nd_2Fe_{14}B_1)$ 형 합금으로써 구성된 연, 경자성상의 변화 없이보자력이 개선된 희토류자석재료임을 알 수 있다.

Fig. 6은 각 조성의보자력 및 최대에너지적이 가장 우수하게 나타나는 열처리조건에서 Nd 함유량 변화에 따른 최대에너지적,보자력 및 잔류자화의 변화를 나타낸 것이다. $x=2$ 합금은 급속응고 후에도 결정상이 존재하므로 열처리조건에 따른 자기특성 비교를 제외하였다. Fig. 6에

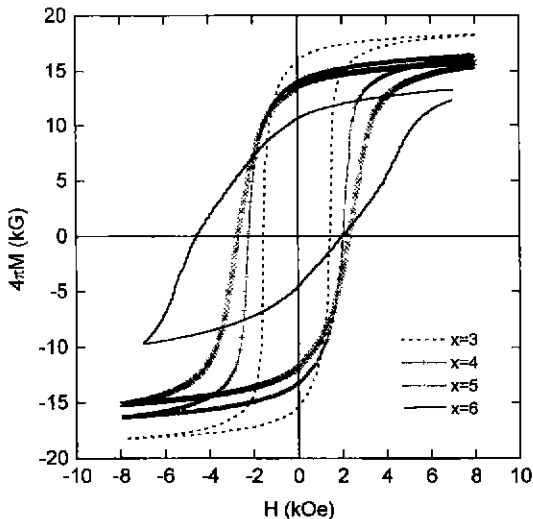


Fig. 8. Hysteresis curves of optimally annealed $Nd_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{90-x}B_6Nb_3Cu_1$ ($x = 3, 4, 5, 6$) alloys.

서 Nd가 증가할수록보자력은 증가하나 잔류자화는 감소함을 알 수 있다. 이는 Nd 증가가 경자성상 $Nd_2(Fe,Co)_{14}B_1$ 의 부피분율을 증가시켰기 때문으로 사료된다[3]. 즉, $Nd_2(Fe,Co)_{14}B_1$ 상의 부피분율을 증가하는 $Nd_2(Fe,Co)_{14}B_1$ 결정립간의 교환상호작용이 상대적으로 증가효과를 가져와보자력을 개선하는 것으로 사료된다. 한편 최대에너지적은 $x=5$ 에서 13.3 MGOe로 최대를 나타낸 후 $x=6$ 에서는 10.6 MGOe로 감소한다. $x=6$ 에서 최대에너지적의 감소는 잔류자화 감소에 기인하는 것으로 판단된다.

Fig. 7은 $x=6$ 합금에 대한 최적열처리조건에서의 투과전자현미경사진으로, 평균결정립크기는 약 30 nm이다. Fig. 8은 최적열처리조건에서의 자기이력곡선을 측정된 결과이다. 전 조성에서 연, 경자성상의 교환상호작용에 의한 자기이력곡선 특성[7]을 나타낸다.

IV. 결 론

본 연구에서는 B의 함유량을 6 at.%로 고정시키고 Nd와 (Fe, Co)의 함유량을 변화시킨 $Nd_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{90-x}B_6Nb_3Cu_1$ ($2 \leq x \leq 6, 1 \text{ at.}\%$ 간격) 초미세결정립합금을 제조하여 자기특성을 조사하였다. 제조된 초미세결정립합금의 결정상은 $\alpha-(Fe, Co)$ 과 $Nd_2(Fe, Co)_{14}B_1$ 으로 구성되어 있다. $x=5$ 합금은 640 °C, 10분 열처리조건에서 경자기 특성이 가장 우수하며 최대에너지적은 13.3 MGOe 였다. $x=6$ 합금의 최적열처리조건은 700 °C, 10분이었으며보자력은 4.6 kOe로 증가하였으나, 잔류자화가 1.1 T로 감소하여 최대에너지적은 10.6 MGOe로 감소하였다. $Nd_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{90-x}B_6Nb_3Cu_1$ ($2 \leq x \leq 6, 1 \text{ at.}\%$ 간격) 합금은 Nd 함유량에 따라보자력 및 최대에너지적의 조절이 가능한 $(\alpha-Fe)-(Nd_2Fe_{14}B_1)$ 형 경자성재료이다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 대전산업대학교 학술연구조성비 지원에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

[1] I. Panagiotopoulos, L. Withanawasam, A. S. Murthy, and G. C. Hadjipanayis, *J. Appl. Phys.*, **79**(8), 4827 (1996).
 [2] Y. S. Cho, Y. B. Kim, C. S. Kim, and T. K. Kim, *IEEE Trans. Mag.*, **32**(3), 1964 (1996).
 [3] J. Bauer, M. Seeger, A. Zern, and H. Kronmüller, *J. Appl.*

- Phys., **80**(3), 1667 (1996).
- [4] S. Hirose, H. Kanekiyo, and M. Uehara, *J Appl. Phys.*, **73**(10), 203 (1993).
- [5] I. Panagiotopoulos, L. Withanawasam, and G. C. Hadjipanayis, *IEEE Trans. Mag.*, **32**(5), 4422 (1996).
- [6] 조용수, 김만중, 천정남, 김택기, 박우식, 김윤배, *한국자기학회지*, **5**(5), 880 (1995)
- [7] E. F. Kneller and H. Hawig, *IEEE Trans. Mag.*, **Mag-27**, 3588 (1991).

Influence of Nd Content on Magnetic Properties of Nanocrystalline α -(Fe, Co)-Based Nd-(Fe, Co)-B-Nb-Cu Alloys

Duck-Ho Cho

Taejon National University of Technology, Taejon 300-170

Y. S. Cho and T. K. Kim

Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University, Taejon 305-764

M. S. Song and Y. B. Kim

Korea Research Institute of Standards and Science Deadok Science Town, Taejon 305-628

(Received 30 January 1999, in final form 10 May 1999)

Magnetic properties and microstructure of nanocrystalline α -(Fe, Co)-based Nd-(Fe, Co)-B-Nb-Cu alloys have been investigated. $\text{Nd}_x(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{90-x}\text{B}_6\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ ($x = 2, 3, 4, 5, 6$) alloys prepared by rapid solidification process show amorphous phase except the one with $x = 2$. By a proper annealing, the amorphous phase in the alloy is changed to a nanocrystalline phase. It is confirmed that the nanocrystalline alloys are composed of α -(Fe, Co) and $\text{Nd}_2(\text{Fe, Co})_{14}\text{B}_1$ phase. The optimally annealed $\text{Nd}_3(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{87}\text{B}_6\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ alloy shows the highest remanence of 1.55 T. The coercivity increases with the increase of Nd content. The maximum coercivity of 4.6 kOe is obtained from an optimally annealed $\text{Nd}_6(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{84}\text{B}_6\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ alloy, resulting in the maximum energy product of 10.6 MGOe.