급속냉각된 Nd-Fe(-Co)와 Sm-Co(-Fe)계 Laves 화합물의 미세조직과 자기특성

이우영 · 최승덕 · 양충진

산업과학기술연구소, 전자기재료연구분야

포항 P.O.Box 135

(1991년 3월 15일 받음)

$NdFe_2$, $Nd(Fe_{0.5})_2$, $SmCo_2$ 및 $Sm(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$ 조성의 Laves 화합물을 급속냉각기술에 의하여 제조하였다. 저온자기특성을 조사한 결과 $Nd(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$, $SmCo_2$와 $Sm(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$ 조성의 Laves 화합물은 강자성의 거동을 보이며 결정구조는 모두 C15의 단일상으로 존재하였으며, $NdFe_2$ 조성의 급냉합금은 일종의 spin reorientation 거동을 보였다. $NdFe_2$ 조성의 급냉합금은 화학조성식 $NdFe_7$의 준안정상과 Nd-rich상으로 구성됨을 알았다. $NdFe_2$ 급냉합금을 열처리하면 $NdFe_7$은 Nd_2Fe_{17}과 Nd-Fe-O상으로 변태하였다. $Sm(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$ Laves 화합물의 보자력은 상온에서 4kOe이며 큐리온도는 400℃로 측정된다. 또한 $Nd(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$ Laves 화합물은 상온에서 2.8μ_B/f.u.의 자기모멘트를 보유한다.

Ⅰ. 서 론

조성식 $REFe_2$(RE=rare earth)의 란탄계 화합물은 일반적으로 입방정의 $MgCu_2$형 결정구조(C15)를 가지며 공간군(space group) Fd_3m에 속하는 Laves상으로 알려져 있다[1-3]. 1970년대초부터 $REFe_2$계 화합물은 상온에서 독특한 자왜특성(magnetostriction) 뿐만아니라 높은 큐리온도(Curie temperature)를 나타냄으로써 활발한 연구대상 이었다[4]. 대부분의 희토류 금속은 Fe와 결합하여 용이하게 Laves상을 형성하나 La, Pr, Nd, Eu 및 Tb 등은 Fe에 비하여 원자반경이 상대적으로 크기때문에 상온, 상압하에서 Laves상의 형성이 불가능하다[2,3,5]. Cannon[3]등은 고온고압법(1000℃/20~35kbar)을 이용하여 희토류금속의 원자반경을 Fe 원자에 비해 훨씬 줄여줌으로써 형성불가능하던 $LaFe_2$, $PrFe_2$, $NdFe_2$, $EuFe_2$ 및 $YbFe_2$ 등의 합성에 성공하였으며, 또한 최근에는 일본 및 본 연구실에서 $Nd(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$ 조성 3원계(pseudo-binary) Laves상이 소결법 뿐만 아니라 급속냉각기술로 제조된 Nd-Fe-Co-B계 영구자석에서 입계상(grain boundary phase)으로 존재함이 보고되어 새로운 관심을 보여주고 있다[6-8].

$NdFe_2$ Laves상은 특유한 자기특성 뿐만 아니라 Nd 함량이 많은 합금 조성이므로, 급속냉각기술로써 상온/상압에서 합성이 가능하면 (Nd-Fe-B)+($NdFe_2$)의 이상혼합형(two phase-blended) 영구자석의 제조가 가능하다(본 연구실 특허출원). 또한 Nd-Fe-Co 및 Sm-Co-Fe계 Laves 화합물의 합성이 가능함으로 $NdFe_2$ Laves 고유상의 자기특성을 추적할 수 있게 된다. 본 연구는 위에서 언급한 두가지 목적으로 시도되었으며 그 일차적 연구결과를 고찰하고자 한다.

Ⅱ. 실험방법

고순도(99.9%)의 Nd, Sm, Co 및 Fe를 Ar가스가 역충진(back-filled)된 진공실에서 플라즈마아크에 의하여 균질하게 용해한후 동일 진공실에서 축출용융회전법[7,8]에 의하여 60mesh 입도의 급냉자성분말을 제조하였다. 사용된 합금조성은 $NdFe_2$, $SmCo_2$, $Nd(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$ 및 $Sm(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$이다. 급냉자성분말은 처음부터 미세결정립(0.5~1.0μm)으로 제조하였으며 필요시 열처리는 분말을 석영관캡슐에 진공봉입하여 실시하였다.

급냉분말의 자화량(magnetization)은 진동시료형 자력계(Toei제, VSM-5)를 사용하여 액체질소 온도(-196℃)부터 400℃까지 측정하였으며 부하된 외부자장(applied magnetic field)은 16kOe였다. 시료의 총자화량을 구한후 단위자기모멘트(magnetic moment per formula unit)를 계산하였다. 각 급냉분말의 온도에 따른 자기거동은 열자기분석기(Perkin-Elmer제, TGA7)를 사용

Table Ⅰ. Powder diffraction patterns for Nd_2Fe_{17}, $NdFe_7$ and $NdFe_7$ of present study.

hkl	d(Å)		
	Nd_2Fe_{17} calculated	$NdFe_7$ other	present, measured
202	3.191	3.184	-
122	2.560	2.556	-
024	2.387	2.384	2.387
220	2.145	2.141	2.135
214	2.086	2.085	2.086
223	1.906	1.904	-
116	1.869	1.866	1.840

하여 900℃까지 측정하였으며, 이때 사용한 분위기는 질소 분위기였다. 미세결정구조 및 존재상의 확인은 투과전자현미경(EDX 부착), X-선 회절분석기 및 시차열분석기(Differential Scanning Calorimetery)를 사용하여 실시하였다.

Ⅲ. 실험결과 및 고찰

1. 급속냉각된 Laves 합금의 X-ray 회절분석

조성식 $NdFe_2$, $SmCo_2$, $Nd(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$ 및 $Sm(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$의 각 급냉분말에 대한 X-선 회절분석결과, $NdFe_2$를 제외하고는 모두 명확한 $MgCu_2$형(C15) 결정구조로 밝혀졌다. 조성식 $NdFe_2$ 급냉분말의 회절패턴은 그림1(a)에서 볼 수 있듯이 일단은 unit cell이 삼방정계(rhombohedral)이면서 결정구조가 육방정계인 Nd_2Fe_{17} (a=8.578Å, c=12.462Å)의 회절패턴과 유사한것처럼 보인다[22]. 한편, 종래의 연구보고[10-12]에 의하여 수차 확인된 Nd-Fe-B계 영구자석의 입계상(grain boundary phase)이 $2\theta=30.36°$ 부근 (▽)에서 주피크로 출현한다. 그러므로 화학양론적(stoichiometric) $NdFe_2$ 조성으로 급냉응고한 Nd-Fe 분말은 Nd_2Fe_{17}상과 유사한 미지상(후에 $NdFe_7$으로 추정됨)과 Nd-rich상이 공존하는 것으로 판정되었다. 결국, 급냉응고된 $NdFe_2$합금은 Cannon 등[3]이 고온/고압에서 합성가능하였던 $NdFe_2$ Laves 단일상을 생성하지 못함을 확인하였다. Terekhova 등에 의하여 소개된 Nd-Fe 2원계 평형상태도에서는 α-Fe와 Th_2Zn_{17}(rhombohedral cell의 hexagonal) 결정구조를 갖는 Nd_2Fe_{17}(a=8.59Å, c=12.47Å)만이 확인되어 왔었다. 그후, Ray 등[24,25]은 Ce-Fe, Pr-Fe, Nd-Fe 및 Sm-Fe 2원계(binary)에서 $REFe_7$ 조성의 결정구조를 X-선회절 및 야금학적 정량분석법에 의하여 확인한 바 있다. Table Ⅰ에 Nd_2Fe_{17}과 Ray[25]의 $NdFe_7$및 본 연구

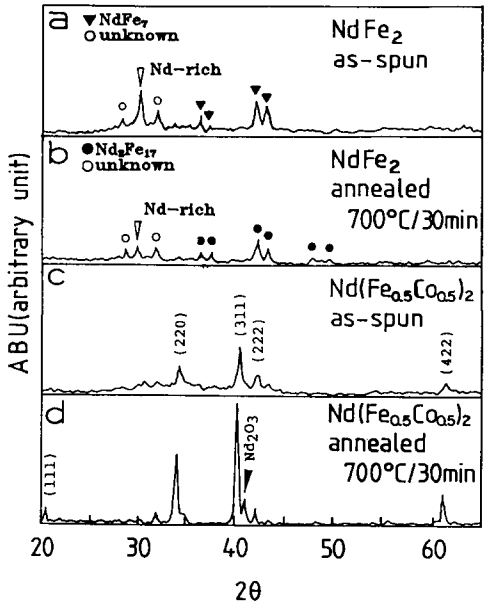

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Laves compounds of (a) as-spun $NdFe_2$, (b) annealed $NdFe_2$, (c) as-spun $Nd(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$, and (d) annealed $Nd(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$.

에서 확인된 Nd_2Fe_{17} 유사상을 X-선 회절결과로 비교하였다.

표Ⅰ 회절결과를 비교할때 Nd_2Fe_{17}과 $NdFe_7$ 상의 유사점은 충분하다고 고려되나 본 연구에서 얻어진 X-선 회절결과로는 Nd_2Fe_{17}상과 동일하다고는 결론짓기에는 불충분한 요소가 많음을 알 수 있다. 또한 Nd_2Fe_{17}이 아니고 $NdFe_7$상과도 다른 미지상의 출현이 발견되었으나 확인이 불가능하였다.

급속냉각된 $NdFe_2$ 분말을 700℃에서 30분간 열처리하면, 그림1(b)에서와 같이 $NdFe_7$상은 평형상태도에 따라 안정상인 Nd_2Fe_{17}으로 변환하는 현상이 확인된다. 그러나 여전히 미지상의 존재는 계속되었다. 조성식 $SmCo_2$, $Nd(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$과 $Sm(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$으로 급냉제조된 분말은 $NdFe_2$ 경우와 달리 애초부터 단일상(single phase)의 C15 결정구조로 생성되며 열처리후에도 안정상으로 유지됨을 확인하였다. 그림1(c) 및 (d)는 각각 $Nd(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$ 급냉분말 및 700℃/30min 열처리후의 회절패턴을 보여준다. C15 입방정계(F.C.C)가 확인되며, 열처리후 Nd_2O_3의 형성이 출현하였다. 이는 급속냉각도중 Laves상 이외에 미소하나마 Nd-rich한 공정조성(eutectic)의 기지가 존재할 수 있음을 암시한다. 특이할만한 것은 $NdFe_2$ Laves상의 형성은 불가능하면서

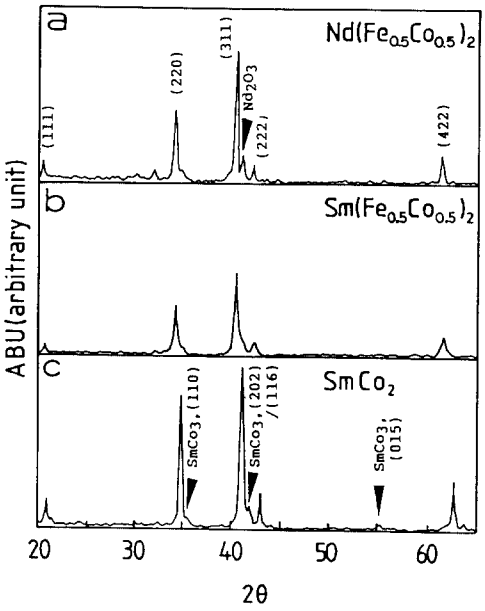

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of heat treated Laves compounds for (a) $Nd(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$, (b) $Sm(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$, and (c) $SmCo_2$.

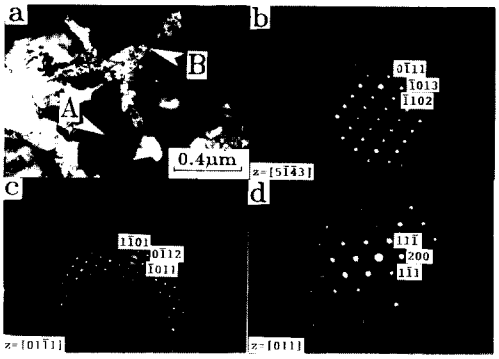

Photo 1. (a) TEM microstructure of melt spun $NdFe_2$ alloy, and electron diffraction patterns obtained from the indicated area; (b), (c) patterns from A(grain), and (d) pattern from B(matrix).

$Nd(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$ 3원계(pseudo-binary) 조성으로 합성할 때는 안정화된 Laves상의 형성이 가능한 것이다. Co의 원자반경은 1.25Å, Co^{+2} 이온반경은 0.7Å으로서 Fe의 원자반경(1.26Å) 및 이온반경(0.76Å)보다 작음에도 불구하고 형성가능한 생성기구를 고려할 때 종래 알려진 원자반경의 상대차만이 주요원인이 될 수 없고 천이원소(Fe 및 Co)의 3d 전자와 Nd의 4f 전자사이의 전자분극(electron polarization) 효과로 추정되며 이러한 현상은 $RR'Co_2$(R, R'=rare earth)형 3원계에서도 많은 연구가 이루어졌듯이[26] 총자화량의 변화에도 영향이 미칠 것이 예상된다(후술함).

그림2(a)~(c)는 급속냉각된 $Nd(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$, $Sm(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$ 및 $SmCo_2$를 700℃/30min 열처리 후의 X-선 회절패턴을 보여준다. 일반적으로 급속냉각된 상태에서 이미 형성된 Laves상이 열처리후에도 안정화상으로 존재함이 확인되었으나 $SmCo_2$의 경우 열처리후 조성식 $SmCo_3$의 새로운 상이 생성됨이 암시되었다. 즉 $SmCo_2$ Laves상이 완전한 안정상이 아니고 $SmCo_3$가 화학양론적으로 안정함을 말해준다. 이러한 경우 과잉 Sm의 생성이 예상되며 과잉 Sm량이 증가할수록 산화의 가능성이 크게되나, 현시점에서 산화물의 출현은 관측되지 않았다. 급속냉각된 Nd-Fe계 합금의 열처리후 Ping 등[12]은 O_2오염에 의한 $Nd_{12}Fe_{27}O_2$ 산화물의 생성을 보고하였고, Hadjipanayis등[23]은 $Nd_{50}Fe_{50}$ 합금에서 특히 Nd_2O_3가 형성됨을 보고하였다. 이렇게 볼때 급속냉각된 Nd-Fe계 합금일지라도 상온에서 안정화된 금속간화합물 조성외에 Nd-rich상이 존재할 경우 이 Nd-rich상도 산소와 쉽게 결합하여 Nd-O 화합물 또는 Nd-Fe-O 3원계의 제3상을 형성함을 짐작할 수 있다.

2. 급속냉각된 Nd-Fe계 조직과 자기특성

화학양론적(stoichiometric)조성 $NdFe_2$ 급냉합금은 나머지 세 조성의 합금과는 달리 급속냉각에 의해서도 C15 구조의 Laves상을 형성하지 못하고, 또한 자기특성에서도 이상현상이 관찰되었다(후술함). 그림3(a)~(d)는 급냉응고된 $NdFe_2$ 합금의 투과전자현미경 조직사진(a)과 내부조직에 대한 전자회절 패턴(micro diffraction pattern)을 보여준다. 그림3(a)에서 볼 수 있듯이 급냉응고된 $NdFe_2$ 합금은 분해불능의 미립자로 구성된 기지조직(matrix)과 0.2~1μm 크기의 미세결정립으로 구성되어 있다. 그림3(b)와 (c)는 그림3(a)중의 A부분(미세결정립)으로부터 얻어진 전자회절패턴이며, 그림3(d)는 B부분(기지조직)으로부터 얻어진 회절패턴이다. 이들 전자회절 패턴들은 같은 부분에서 다양한 현미경 조직에 의하여 반복적으로 얻어진 양상이다. 이들 회절패턴을 분석한 결과 미세결정립(A)은 육방정계(H.C.P)의 결정구조로서 격자상수 a=7.38Å, c=10.72Å이 얻어졌다. 기지조직(B)은 입방정계(F.C.C)의 결정구조로서 격자상수 a=5.49Å으로 밝혀졌다. 또한 각각의 상을 투과전자현미경에 부착된 EDX로 정량분석한 결과 미세결정립(A)은 13at.% Nd와 87at.% Fe(Nd/Fe=1/7)였으며, 기

Table Ⅱ. Characteristics of Nd-rich phases.

Reference	Phase	Crystal structure	Lattice parameter(Å)	Composition	Method
Sagawa (1987)	Nd-rich	fcc	a=5.20	75at%Nd 25at%Fe	sintering
Wang (1988)	Nd-rich	fcc	a=5.10	75at%Nd 25at%Fe	sintering
Thomas (1987)	NdO	fcc	a=5.09		sintering
Leger (1980)	NdO	fcc	a=4.99		reaction of sesquioxide with metal under high pressure(JCPDS)
Ryan (1990)	γ-Nd (NdO)	fcc	a=5.10		rapid solidification
Our value	Nd-rich	fcc	a=5.49	85~90at%Nd 10~15at%Fe	rapid solidification

지상(B)은 85~90at.%Nd와 10~15at.%Fe의 범위로 얻어졌다.

이상의 결과로부터 앞서 X-선 회절분석 결과로도 확인된 바와같이 기지조직(B)은 Nd-rich상임을 알 수 있으며 Sagawa등[9]과 Wang등[11]이 보고한 Nd-Fe-B계 영구자석의 입계상인 F.C.C와 동일한 것으로 판명되었다. Thomas등[10]은 이 Nd-rich상을 NdO형의 산소안정화상(oxygen stabilized phase)으로 보고한 바가 있다. 표Ⅱ에는 종래에 발표된 각기 다른 조성에서 형성된 Nd-rich상과 본 연구에서의 Nd-rich상의 특성을 비교하였다.

미지의 미세결정립(A)은 정량분석 결과로는 Nd_2Fe_{17}상과 유사한 화합물이나 Nd_2Fe_{17}상의 격자구조(a=8.578Å, c=12.462Å)와는 차이를 보였으며 X-선 회절분석 결과로도 미세결정립(A)은 Nd_2Fe_{17}과는 다름을 확인하였다(표Ⅰ). Terekhova등[16]은 Nd-Fe 2원계 상태도를 연구하면서 두종류의 금속간 화합물을 보고하였는데 Th_2Zn_{17}형 결정구조의 Nd_2Fe_{17}과 $NdFe_2$(?)로 표기한 Nd-rich상이었다. $NdFe_2$에 대한 물음표는 Laves 화합물의 조성 및 결정구조에 대한 실험적 정보의 불충분함이었다. 본 연구에서는 Nd-Fe계 상태도에서 $NdFe_2$(?) 금속간 화합물의 안정성 여부를 확인하고, $NdFe_2$ 급냉합금의 조직을 비교 분석하기 위해 플라즈마아크 용해로 $NdFe_2$ 조성의 합금을 평형상태에서 제조한 후 1100℃/3hr의 균질화 처리를 알곤 분위기에서 실시하였다. $NdFe_2$ 주조합금을 X-선 회절분석한 결과 명확한 Nd_2Fe_{17}상과 Nd-rich상으로 구성되어 있음을 확인하였다. 즉 Terekhova 상태도상의 화학양론적 $NdFe_2$는 상온에서의 생성이 불가능하며 Nd_2Fe_{17}과 공정조직(eutectic)의 Nd-rich상으로 분해됨을 알 수 있었다.

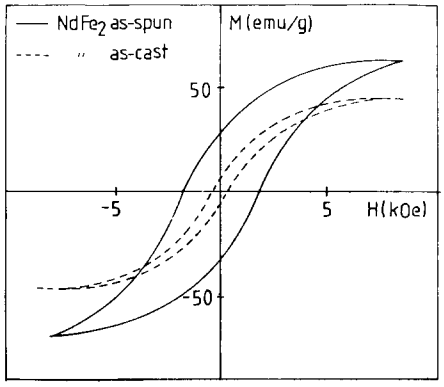

Fig.3 Hyteresis loops of as-spun and as-cast $NdFe_2$ alloys.

급냉응고된 조성식 $NdFe_2$ 합금에서 관찰되는 $NdFe_7$ 미세결정립이 과연 Nd_2Fe_{17}합금인지를 확인하기 위해 주조합금 $NdFe_2$와 급냉응고된 $NdFe_2$의 합금의 큐리온도 및 주요자기특성을 측정하여 비교 검토하였다. 그림 3은 $NdFe_2$ 조성식의 급냉합금과 주조합금의 상온 히스테리시스(hysteresis) 곡선이다. 조성식 $NdFe_2$ 급냉 합금의 포화자화(saturation magnetization), 잔류자화(residual magnetization)및 보자력(intrinsic coercivity)

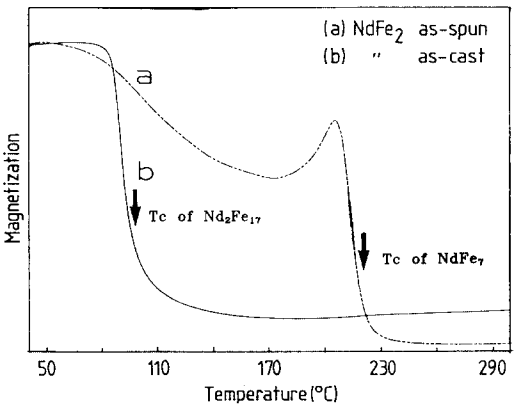

Fig. 4 Low-field magnetization versus temperature curves of as-spun and as-cast $NdFe_2$ alloys.

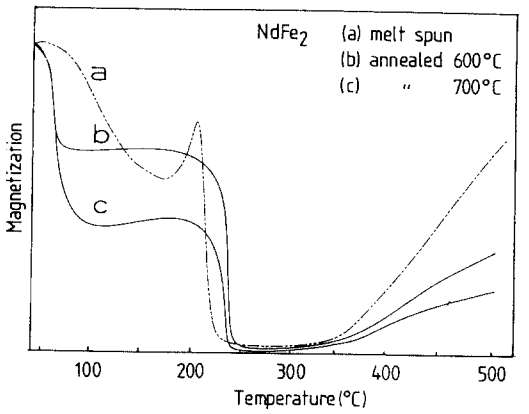

Fig. 5 Low-field magnetization versus temperature curves of $NdFe_2$ alloy for (a) melt-spun state, (b) annealed at 600℃, and (c) annealed at 700℃, respectively.

은 각각 68.6emu/g, 31.1emu/g 및 2.05kOe임을 알 수 있다. 반면에 $NdFe_2$ 주조합금의 해당 자기특성은 각각 M_s=47.3emu/g, M_r=14.3emu/g 및 $_iH_c$=0.04kOe로써 급냉 $NdFe_2$ 합금과 큰 차이를 보이며 특히 보자력은 현격하다. $NdFe_2$ 주조합금은 Nd_2Fe_{17}과 Nd-rich(비자성) 상으로 구성되어 있으므로 측정된 자화값 및 큐리온도와 보자력 0.04kOe의 자성상(magnetic phase)은 Nd_2Fe_{17}에 해당하며 이는 Croat등[17]과의 연구결과와 일치한다. 따라서 $NdFe_2$의 급냉합금의 자성상(magnetic pahse)은 Nd_2Fe_{17}이 아닌 화학양론적 조성의 $NdFe_7$에 가까움을 확증하였다.

그림4는 조성식 $NdFe_2$ 급냉합금과 주조합금의 온도에 따른 자화거동을 측정한 TMA(thermomagnetic analysis) 결과이다. $NdFe_2$ 급냉합금으로부터 측정된 큐리온도는 230℃이며, $NdFe_2$ 주조합금은 98℃였다. 전술한 바와 같이 주조합금 $NdFe_2$는 실제로 Nd_2Fe_{17}상과 Nd-rich로 구성되 있으므로 98℃는 Nd_2Fe_{17}의 큐리온도에 해당되며 230℃는 조성식 $NdFe_7$에 유사한 자성상(magnetic phase)의 큐리온도에 해당한다. 다만 $NdFe_7O_x$(x는 산소의 조성비) 조성의 산소안정화상인지는 현재로선 연구중에 있으나, $NdFe_7$ 단일상의 큐리온도로 보기에는 다소 높은면이 있다. 왜냐하면 $NdFe_5$(역시 중간상으로 준안정화 화합물임)의 큐리온도가 120~150℃로 발표되고 있는것을 감안하면[29] 본 연구에 관측된 자성상인 $NdFe_7$ 상도 역시 $NdFe_7O_x$ 조성식의 산소안정화 화합물로 추정된다. Buschow[18]와 Strnat[19]는 Nd_2Fe_{17}상의 큐리온도를 약 50℃로 보고하였으며, Ryan등[20]은 약 80℃로 보고하였다. 특이한 것은 열처리를 행한 후 $NdFe_7$상의 큐리온도가 242℃로 상승한 것이다. 또한 $NdFe_7$상의 큐리온도 이후 350℃ 이상에서부터 또다시 자화량이 증가함이 나타났으며 이는 급냉합금과 열처리 합금에서 공히 발생한다. 큐리온도가 230℃이상으로 측정된 Nd-Fe계 경우를 고찰해 볼때 Ryan등[20]은 $NdFe_2$ 조성의 급냉합금을 열처리도중 Nd_2Fe_{17}뿐만 아니라 입방정계(F.C.C)의 Nd_5Fe_{23} 상으로부터 242℃의 큐리온도를 얻었으며, Ping[12]등은 큐리온도 231℃의 $Nd_{29}Fe_{66}O_5$ 조성식의 육방정계(a=20.21Å, c=12.35Å)의 산소안정화상(oxygen stabilized phase)을 관찰하여 Nd-Fe-O 3원계의 새로운 상의 형성가능성을 시사한 바 있다. 또한 Stadelmaier[27]는 $Nd_{80}Fe_{20}$ 2원계 주조합금에서 큐리온도 235℃를 보이는 $NdFe_{10}O_x$(x는 산소의 조성비) 산소안정화상을 보고하였다. 표Ⅲ은 각조성비 Nd-Fe계 합금에서 보고된 자성상과 그의 특성을 비교, 검토한 것으로, 합금의 제조방법에서 냉각속도 및 산소오염의 가능성에 따라 Nd-rich 공정조직과 Nd_2Fe_{17} 화합물 사이의 조성에서 여러 형태의 준안정상이 생성될 수 있음을 알 수 있다. 이렇게 볼 때 그림5에서 관측되는 큐리온도의 재상승요인으로는 TMA 실험도중 사용한 분위기가 완전치 못해 산소원자 또는 질소원자의 고용으로 인해 $NdFe_7$상의 (장축) Fe-Fe원자간 거리를 선택적으로 단축시킴으로써 3d-3d 전자결합력의 상승으로 인한 것으로 해석되며[30,31] 상세한 내용은 현재 계속되는 실험결과로부터 계속 발표될 예정이다.

3. 급속냉각된 Laves 합금의 저온자기특성

그림6은 급속냉각된 Laves 조성 합금에 대한 액체질소 온도(77K)에서 상온까지 온도에 따른 자기모멘트(magnetic moment)의 변화를 보여준다. 여기서 자기모

Table Ⅲ. Characteristics of various composition of Nd-Fe alloys.

Alloyed composition	Sample preparation	Observed phase	Tc (℃)	Magnetic properties $_iH_s$ (kOe)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	Reference
$Nd_{80}Fe_{20}$	as-cast	$NdFe_{10}X+Nd$	235 ~245	4.5 ~5.0			Stadelmaier (1988)
$Nd_{75}Fe_{25}$	as-spun	$Nd_{29}Fe_{66}O_5$	23				Coey(1988)
$Nd_{73}Fe_{27}$	as-cast	Nd:Fe=1:4 phase	265	6.0	12	7	Hadjipanayis(1989)
$Nd_{70}Fe_{30}$ *	as-spun	$NdFe_7$+(Nd-rich)	275	2.8	16.7	8.7	our value
$Nd_{60}Fe_{40}$	as-spun		207	1.5		35	Croat(1981)
$Nd_{50}Fe_{50}$	as-spun		210	1.3			Croat(1981)
$Nd_{33}Fe_{67}$ ($NdFe_2$)	as-spun (annealed)	$Nd_6Fe_{23}+Nd_2Fe_{17}+Nd$	242				Ryan(1990)
*	as-spun	$NdFe_7$+(Nd-rich)	235	2~3.5	68.6	31.1	our value
*	annealed	$Nd_2Fe_{17}+Nd_6Fe_{13}$ +(Nd-rich)	240	0.18	76.0	11.9	our value (1989)
*	as-cast	Nd_2Fe_{17}+(Nd-rich)	98	0.04	47.3	1.43	our value (1989)
	as-spun	$Nd_2Fe_{17}+Nd$	207				Croat(1981)
$Nd_{30}Fe_{70}$	as-spun	$Nd_2Fe_{17}+Nd+(?)$		6	70	46	Croat(1981)
$Nd_{25}Fe_{75}$	as-spun	$Nd_2Fe_{17}+Nd$	113	0.3		100	Croat(1981)
$Nd_{20}Fe_{80}$	as-spun	$Nd_2Fe_{17}+Nd$	117	0		110	Croat(1981)
$Nd_{16.7}Fe_{83.3}$ ($NdFe_5$)	as-spun	$NdFe_5$	97				Stadelmaier (1988)
	as-spun	$Ndfe_5$	100				Hadjipanayis (1987)

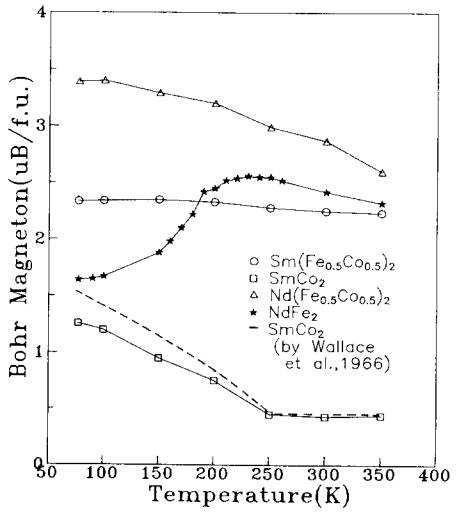

Fig. 6. The variation of magnetic moments for the melt spun Laves compounds over low temperature range.

멘트는 측정된 총자화량으로부터 화학양론적 조성식에 해당하는 단위 모멘트로 계산된(Bohr magneton) 값이다. $SmCo_2$, $Nd(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$ 및 $Sm(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$는 $RECo_2$ 화합물과 같이 강자성(ferromagnetic)의 거동을 보여준다. 또 $SmCo_2$ 경우, 250K까지는 온도가 증가함에 따라 자기모멘트가 감소하나 그 이후는 온도와 무관하게 일정값을 보이는 경향이다. 이와같은 거동은 Wallace[14] 등이 발표한 결과와도 상당히 일치하며 절대값의 차이는 사용한 외부자장의 차이에 기인하는 것으로 추측된다.

한편, 급속냉각된 $NdFe_2$($NdFe_7$+Nd-rich상)는 230~250K에서 자기모멘트가 최대값을 가진 후 다시 감소하는 자기이상현상(magnetic anomaly)을 보인다. 이 현상이 $NdFe_2$상의 Nd-Fe 반강자성결합(antiferromagnetic coupling)에 의한 것인지 Nd-rich 기지상중에 묻힌 $NdFe_2$상의 자화용이축(easy magnetization axis)이 온도상승에 따라 외부자장에 의한 이동인지는 불분명하다. 특이할 것은, Nd-Fe, Sm-Co Laves 화합물 조성에 각각 Co와 Fe를 첨가하여 구조적으로 안정화 되듯이, 자기특성 또한 대표적 강자성(ferromagnetic) 거동을 보이는

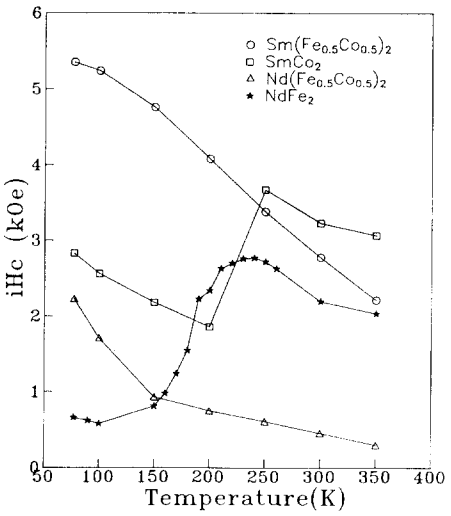

Fig. 7. The variation of coercivities for the melt spun Laves compounds over low temperature range.

것이다. $Nd(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$ Laves 화합물의 상온 자기모멘트는 2.8μ_B /f.u.으로 계산되었으며, $Sm(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$는 400℃의 높은 큐리온도를 보임으로써 영구자석 재료로서의 가능성을 높이 시사하였다(TableⅣ).

그림7은 급속냉각된 Laves 화합물의 온도에 따른 보자력(intrinsic coercivity)의 변화를 보여준다. $SmCo_2$와 $Sm(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$는 상온에서 2.5~3.5kOe의 비교적 큰 보자력을 갖는다. 특히, $SmCo_2$는 그림6에서 자기모멘트의 감소가 현격히 둔화되던 200~250K에서 급격한 보자력의 상승을 보인다. 결국 이 온도범위에서 $SmCo_2$의 결정 자기이방성상수(magnetocrystalline anisotropy constant)가 증가함에 따른 결과로 생각된다. 이러한 결정자기이방성의 변화가 있을 수 있는 조건으로는, 첫째, $SmCo_2$ 결정조직의 조성상 균질성이 애초에 결여될 수 있었던 것과, 둘째로는, 그 온도이후에 $SmCo_2$ 조직내에 잔류하던 비정질 부분이 완전 결정화가 이루어 질 수 있었던 가능성 등이나 정확한 연유는 차후 연구과제이다. 한편 급속냉각된 $NdFe_2$는 미세결정립(0.2~1μm)의 $NdFe_2$과 분해불능의 Nd-rich 미립자로 구성되 있으나 그림6에서와 같이 자화량이 230~250K에서 최고치를 보이는 이유가 $NdFe_2$ 결정립의 spin reorientation에 연유한다는 것이 밝혀졌으며(곧이어 발표될 예정) 그림7에서 230K에서 보자력이 최고치를 보이는 것은 $NdFe_2$상의 결정자기이방성 상수가 갑자기 증가하기 때문이다.

표Ⅳ에 급속냉각된 Laves 화합물의 구조 및 큐리온도를 비교 검토하였다.

Ⅳ. 결 론

$NdFe_2$, $SmCo_2$, $Nd(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$ 및 $Sm(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$의 조성으로 급냉 응고한 합금은 $NdFe_2$를 제외하고는 모두 $MgCu_2$형 결정구조의 Laves 화합물이 형성되었다. $NdFe_2$ 조성의 급냉합금은 Laves 화합물을 형성하지 못하고 Nd_2Fe_{17}과 $NdFe_5$ 사이에 존재하는 $NdFe_7$상으로 추측되는 미확인의 준안정상과 Nd-rich상으로 구성되어 있었다. 여기서 준안정상의 보자력은 상온에서 2.05 kOe였으며 큐리온도는 230℃로 비교적 높은 것으로 나타났다.

$NdFe_2$ 조성의 급냉합금은 자기모멘트 및 보자력이 온도가 증가함에 따라 230~250K에서 최대값을 가진 후 다시 감소하는 spin reorientation의 거동을 보인다. 2원계 Nd-Fe, Sm-Co Laves 화합물에 각각 Co와 Fe를 첨가하면 강한 자기적 결합을 보이는 3원계 Laves 화합물이 형성된다. $Nd(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$의 상온 자기모멘트는 2.8μ_B /f.u.이었으며 $Sm(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$은 400℃의 높은 큐리온도를 보임으로써 영구자석 재료로서 시사하는 바가 크다.

Table Ⅳ. Properties of rapidly solidified Laves compounds.

Alloys	Curie temperature (℃)	Crystal structure	Lattice parameter(Å)	
			Present	Other
supposed $NdFe_2$	230	hexagonal cell (rhombohedral)	a=7.38 c=10.72	Cannon[3] a=7.452
$SmCo_2$	250	C15	7.2686	Wallace[14] a=7.265
$Nd(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$	270	C15	7.4170	
$Sm(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$	400	C15	7.3782	

참 고 문 헌

[1] S.E.Haszko, Trans. AIME **218**, 866(1960).

[2] R.C.Mansey, G.V.Raynor and I.R.Marris, J.Less-Common Metals **14**, 329(1968).

[3] J.F.Cannon, D.L.Robertson and H.T.Mall, Mat.Res. Bull, **7**, 5(2972).

[4] A.E.Clark, Ferromagnetic Materials vol.1, North-Holland Publishing Company(1980) pp. 531.

[5] K. Nassau, L.V.Cherry and W.E.Wallace, J.Phys. Chem.Solids **16**, 123(1960).

[6] H.Yamamoto, S.Hirosawa and M.Sagawa, IEEE Trans. **MAG-23**, 2100(1987).

[7] S.D.Choi, W.Y.Lee and C.J.Yang, J. Korean Inst. Metals **28**, 521(1990)

[8] C.J.Yang, W.Y.Lee and S.D.Choi, in Proceeding of the 35th International Conference on Magnetism and Magnetic Materials, San Diego, L.A., USA, Oct. 29~Nov.2.(1990).

[9] M.Sagawa, M.Yamamoto and Y.Matsuura, Japn. J.Appl.Phys. **26**, 785(1987).

[10] R.Ramesh, J.Chen and G.Thomas, J.Appl. Phys. **61**, 2293(1987).

[11] W.Tang, S.Zhou and R.Wang, J.Appl. Phys. **64**, 5561(1988).

[12] H.B.Ping, J.M.Coey, E.J.Devilm and I.R.Harris. J.Less-Common Metals, **144**, L29(1988).

[13] J.Strzeszewski, A.Tsoukatos and G.C.Hadjipanayis. J.Appl.Phys., **67**, 4966(1990).

[14] J.Farrell and W.E.Wallace, Inorg. Chem., **5**, 105(1966).

[15] J.M.D.Coey, J.Chappert and T.S.Wang, Phys. Rev. Lett. **36**, 1061(1976).

[16] V.F.Terekhova, E.V.Maslova and Y.M. Savitsky, tranl. Russian Mettalurgy **3**, 50(1965).

[17] J.J.Croat, J.Magn.Mag.Mat. **24**, 125(1981).

[18] K.H.J.Buschow, Rep.Prog.Phys. **40**, 1179(1977).

[19] K.J.Strnat, IEEE Trans.Mag.**MAG-23**, 2094(1987).

[20] L.X.Liao, Z.Altounian and D.H.Ryan, J.Appl.Phys. **67**, 4821(1990).

[21] G.Schneider, E.Heing, G.Petzow and H.H. Stadelmaier, Z.Metallkde. **78**, 694(1987).

[22] G.Schneider, M.Ellner and H.H.Stadelmair, J.Less-Common Metals, **115**, L11(1986).

[23] C.P.Wong, S.H.Aly and G.C.Hadjipanayis, J.Phys. D, Appl.Phys. **19**, 1057(1986).

[24] A.E.Ray, K.Strnat and D. Feldmann, in Procd. of 3rd Rare Earth Res. Con., N.Y., Gorden & Breach, (1964) pp. 443.

[25] A.E.Ray, Acta. Cryst. **21**, 426(1966).

[26] W.E.Wallace and E.Segal, in "Rare Earth Intermetallics", N.Y., Academic Press, (1973) pp. 166.

[27] G.Schneider, G.Martinek and H.H.Stadelmaier, Materials Letters, **7**, 215(1988).

[28] J.Chappert, in "Magnetism of Metals and Alloys", by M.Cyrot, North-Holland, (1982)pp. 503.

[29] S.M.Kanetkar, G.C.Hadjipanayis and A.Nazareth, in Proceedings of the International Symposium on Physics of Magnetic Materials, Sendai, Japan-(World Scientific, Singapore 1987) pp. 391.

[30] J.M.D.Coey and H.Sun, J. Mag. Mag. Mat. **87**, L251(1990).

[31] H.Nagata and H.Fujii, To be published in Jan. J.Appl. Phys. (1991).

Microstructure and Magnetic Properties of Rapidly Solidified Nd-Fe(-Co) and Sm-Co(-Fe) Laves Compounds

W.Y.Lee, S.D.Choi and C.J.Yang

Electromagnetic Materials Lab., Research Institute of Industrial Science and Technology

Pohang P.O.Box 135

(Received 15 March 1991)

Laves phases of $NdFe_2$, $Nd(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$, $SmCo_2$, and $Sm(Fe_{0.5}Co)_2$ stoichiometry were prepared using a rapid solidification technology. Low temperature magnetic properties show ferromagnetic behaviors for the $Nd(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$, $SmCo_2$ and $Sm(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$ Laves compounds while a sort of spin reorientation has been suggested for the supposed composition of $NdFe_2$ alloy. This rapidly solidified $NdFe_2$ alloy is believed to consist of metastable rhombohedral $NdFe_7$ phase plus fine particles of Nd-rich phase. Some evidence of phase transition from the mixture of unstable $NdFe_7$ compound plus Nd-rich to Nd_2Fe_{17} plus Fe-Nd-O phase was obtained after annealing the $NdFe_2$ alloy. The pseudo-binary Laves compound, $Sm(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$, exhibits a high coercivity of 4 kOe at room temperature with Curie temperature of 400℃ while the $Nd(Fe_{0.5}Co_{0.5})_2$ compound shows a magnetic moment of 2.8 μ_B/f.u.