

합금조성에 따른 Nd-Fe-Co-B 및 Nd-Fe-Co-Zr-B계 본드자석의 자기특성

최승덕, 이우영, 양충진

산업과학기술연구소, 신소재부문 전자기재료분야

P.O.Box 135, 포항

(1991년 9월 13일 받음)

급속냉각기술로 제조된 Nd₁₄Fe₇₆Co₄B₆ 및 Nd_{10.5}Fe₇₉Co₂Zr_{1.5}B₇ 자성분말을 사용하여 성형체와 본드자석을 제조하였다. 자기특성, 최적충진률 등의 분말입도 및 형상비에 따른 거동은 합금조성에 따라 달리 나타난다. Co/Fe 비가 작은 저밀도의 Nd_{10.5}Fe₇₉Co₂Zr_{1.5}B₇ 합금이 같은 성형압력에서 성형체의 성형밀도 및 최적충진률이 높아 자기특성이 우수하였으나 반면에 분말입도에 따라 자기특성이 변화하였다. 성형밀도(ρ)와 성형압력(P) 사이에는 $\rho(g/cm^3)=5.2\sim 5.6\times P^{0.045\sim 0.065}(ton/cm^2)$ 의 관계식이 성립된다. 높은 Nd/Fe 비를 갖는 급속냉각된 Nd₁₄Fe₇₆Co₄B₆ 합금은 초미세립(50~60 nm)으로써 높은 보자력($iH_c=14\sim 15 kOe$)을 보유하나, Nd/Fe비가 낮은 Nd_{10.5}Fe₇₉Co₂Zr_{1.5}B₇ 합금은 결정립이 조대하고(150~400 nm) Nd-rich한 입경계상의 발달이 부진하여 자벽고착기구가 주 보자력 기구로 판명된 두 합금에서 고착지점으로서의 역할이 불충분하여 보자력이 낮은 것으로 판명되었다.

I. 서론

소결자석과 동일조성을 가지면서도 자화기구(coercivity mechanism)가 명확히 규명되지 않고있는 Fe-Nd-B계 급냉 자성합금은 핵생성기구(nucleation)와 자벽고착(domain wall pinning)기구의 조합적인 현상을 보이면서 최근에 많은 연구결과[1~4]가 발표되고 있다. 그러나 각각의 합리성은 온도의존성, 제조공정 등에 따라 여전히 의문이 제기되고 있으며, 그 주된 요인도 입경계면(grain boundary)의 역할이 핵생성 위치로 작용하느냐 혹은 자벽고착 장애물로서 작용을 할 것인가의 양립성 때문이다. 어쨌든 급속냉각으로 제조된 Fe-Nd-B계 합금의 입경계면의 명확한 관찰은 자화기구를 해석하는데 필수불가결한 실험적 정보이며, Nd-rich한 입경계면의 형상, 두께 및 조성은 Fe-Nd-B계 자성합금의 보자력 향상에 직접적인 반자구 고착지점으로서 지대한 영향을 미친다. 본 연구는 Fe-Co-Nd-B 및 Fe-Co-Nd-Zr-B계 조성의 자성분말을 축출용융회전법으로 제조하여 본드자석(plastic bonded magnet)을 제조하는 과정에서 수반되는 분말의 입도 및 형상, 결정입도, 입경계면의 역할 등을 고려하여 자기특성합리화, 특히 보자력에 미치는 입계면의 역할에 주안을 둔 결과이다.

II. 보자력 기구(coercivity mechanism)

본 연구에 사용된 Nd₁₄Fe₇₆Co₄B₆ 및 Nd_{10.5}Fe₇₉Co₂Zr_{1.5}B₇ 합금은 공히Nd₂(Fe, Co)₁₄B(tetragonal 결정구조: a=8.8Å, c=12.2Å)를 골격으로 하는 결정구조를 가지며 c축을 자화용이축으로 한 결정자기이방성을 갖는 자성재료이다. W. F. Brown[5]에 의하면 결정자기이방성(magnetocrystalline anisotropy)을 지닌 단결정이 이상적으로 자화된 경우의 반자장력(nucleation field), H_N 은

$$H_N = \frac{2K_1}{M_s} - (N_0 - N_{90})M_s \quad (1)$$

로 표시되며, K_1 은 자기이방성 상수, M_s 는 포화자화값, N_0 과 N_{90} 는 각각 자화용이축(easy magnetization axis)에 평행하거나 수직으로 작용하는 탈자화계수(demagnetization factor)를 의미한다. 식(1)을 다결정 재료의 등방성 자성체에 적용한다면 실험적으로 얻어지는 보자력(H_c)은 [6,7] :

$$H_c = \alpha \cdot H_N^{ideal} - N_{eff} \cdot M_s \quad (2)$$

로 표현할 수 있으며, H_N^{ideal} 은 이상적 이방성 결정의 반자장력, N_{eff} 은 시료내 등방성으로 배열된 결정립에 작용하는 평균탈자화 계수이고 α 는 반자장력의 감소요인을 의미하는 계수로서 다음과 같은 세가지 미세조직에 의한 영향을 받는다[7]: (1) 자기이방성의 표면에 의한 감소, (2) 결정립의 등방성배열에 의한 감소, 그리고 (3) 이웃 결정립간에 존재하는 결정립계상(grain boundary phase)에 의한 국부적 상호작용(exchange force)에 따른 보자력 감소 등이다.

한편 N_{eff} 은: (4) 결정입내 존재하는 비자성체 혼입물에 의한 탈자화 영향 및 (5) 결정립 모서리에서 발생할 수 있는 국부적 탈자화(stray field) 영향 등을 고려한 요소이다. 본 연구에 사용된 $Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$ 및 $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 합금의 자성분말 성형체는 동일한 성형비, 성형압력 및 동일입도로 만들어졌기 때문에 위에서 기술한 (2)항, 즉, 등방성으로 배열된 결정립의 배향성 효과와 (4) 및 (5)항, 즉, 각 결정립에 미치는 평균탈자화 계수(N_{eff})는 두 합금을 비교할때 동일하다. 그러므로 식(2)의 우변 첫항에서 α 는 결정립계상에서 발생하는 반자구가 핵생성기구 또는 자벽고착기구들 중 어떤 요인에 더욱 영향을 받는가에 따라서 결정될 것이다. 결국 식(1)과 (2)를 조합한후 α_{gb} 요소를 부가하면

$$H_c = \frac{2K_1}{M_s} \alpha_{gb} - N_{eff} \cdot M_s \quad (3)$$

를 얻는다. 그러므로 결정입계상(grain boundary phase)의 존재유무, 두께, 형상 및 조성등이 보자력에 지대한 영향을 미칠 것임을 짐작할 수 있다.

보자력 기구가 무엇이든간에 근본적인 변수로서 자구벽(domain wall)의 표면에너지(surface energy) γ 와 단자구를 형성할 수 있는 임계결정입도(D_c) 간에는 다음의 관계식이 성립된다[8].

$$d = \left[\frac{D_c \gamma}{1.7 M_s^2} \right]^{1/2} \quad (4)$$

여기서 d (자구의 크기)는 mm로 표기되며, M_s 는 gauss로, γ (자벽표면에너지)는 erg/cm²로 표시된다. 식(4)에서 알 수 있듯이 자구의 크기는 결정입도, D_c 에 비례한다. 또한 실험적으로 얻어지는 보자력, H_c 는 다음 관계식으로 표시된다[9].

$$H_c = \frac{\gamma}{M_s \cdot D_c} \quad (5)$$

표면에너지 γ 와 최종결정입도 D_c 모두 미세조직에 의한 영향을 받는 요소이나 특히 γ 는 조성에 의하여 결정되며 입경계상의(일종의 표면결함이므로) 두께에 영향을 미친다. 결국 입경계상의 두께가 얇을수록 표면에너지가 작다는 의미이며 자기이방성 상수가 작아 보자력의 약화를 유발한다. 따라서 본 연구에서 사용된 $Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$ 및 $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 합금에서는 입경계상의 두께와 형상, 자성분말 내의 결정입도 등이 본드자석의 자기특성을 결정하는 결과이다.

III. 실험방법

자성분말의 급냉제조는 추출용융회전법(extractive melt spinning)과 유도용해법(induction melt spinning)으로 제조하였으며 사용된 조성은 각각 $Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$ 및 $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 이었다. 급냉분말의 열처리에는 10⁻⁶ Torr까지 진공처리된 진공실에 순도 99.9% Ar 가스를 역충진하여 실시하였고 소둔처리는 600~700 °C/30 min. 조건으로 처리되었다. 분말성형체는 수직압력 8 ton/cm²의 일정압력으로 제조하였고 사용된 분말입도는 38~250 μm 범위에서 일정크기로 각각 분류 사용되었다. 본드자석 제조를 위해 에폭시 수지(국도화학제품: Yd-128), 정화제(Aldrich 제품: MNA), 첨가제(Union 제품: Silance A-1100) 함량이 총 2.5 wt.% 되게끔 자성분말과 혼합하였으며 성형압력은 역시 8 ton/cm²의 수직압력을 사용하였다. 압축성형된 본드자석은 진공건조기에서 150 °C/2 hr로 curing 하였다.

분말시료의 자기특성 측정은 진동시료형자계(Toei제, VSM-5)를 사용하였으며 최대자장 16 kOe를 사용하였고 온도에 따른 자기거동은 열자기분석기(Perkin-Elmer제, TGA-7)를 사용하여 curie 온도 등을 측정하였다. 자석시료의 자기특성은 히스테리시스 곡선측정기(LDJ제, BH-5000)를 사용하여 측정하였다. 급냉분말의 입도 및 형상은 image analyzer(Luzex 500)를 사용하여 형상비(aspect ratio)를 구하였다. 미세조직 관찰은 고분해능 전자현미경(HREM: Jeol 4000 FX)을 사용하여 격자구조까지 해석하였으며 X-선 회절분석기 및 투과전자현미경에 부착된 EDX(Jeol 200 CX)로 존재상의 확인 및 성분분석을 행하였다.

IV. 실험결과 및 고찰

1. Nd-Fe-Co-B 및 Nd-Fe-Co-Zr-B계 분말성형체의 자기특성

급냉응고된 Nd₁₄Fe₇₆Co₄B₆ 분말과 Nd_{10.5}Fe₇₉Co₂Zr_{1.5}B₇ 분말의 기본적인 자기특성을 그림 1에 나타내었다. 그림에서 횡축에 나타난 숫자들의 음부호는 이하를 나타내고 양의 부호는 이상을 나타낸다. 자성분말의 입도에 따른 자기특성은 합금조성에 따라 특성변화에 상당한 차이를 보인다. Nd₁₄Fe₇₆Co₄B₆ 합금에서는 분말입도 변화에 따른 고유보자력, *iHc* (intrinsic coercivity)과 유도보자력, *bHc* 잔류자속밀도, Br(residual magnetization) 및 최대자기에너지적(energy product), *(B.H)max* 등의 거동은 공히 거의 일정하다. 물론 미립자 범위(38~53 μm)에서는 미미한 변화를 보이나 무시할 정도이다. 고유보자력은 입도분포에 관계없이 *iHc* = 14~15 kOe로 일정함을 알 수 있다. 반면에 Nd_{10.5}Fe₇₉Co₂Zr_{1.5}B₇ 조성 합금은 분말입도에 민감하게 반응하여 미세립일수록 자기특성은 급격히 저하한다. 특히 분말입도 38~105 μm 범위에서 잔류자속밀도(*Br*)와 유도보자력(*bHc*)의 급격한 저하가 발생하여 결국 최대자기에너지적의 감소를 유발한

다. 그러나 분말입도 125 μm 이상에서는 잔류자속밀도가 Nd₁₄Fe₇₆Co₄B₆의 그것보다 상회하여 최대자기에너지적, *(B.H)max*의 급격한 상승이 수반되고 *(B.H)max* = 9.0 MG Oe의 높은 값을 보인다. 대체로 Nd_{10.5}Fe₇₉Co₂Zr_{1.5}B₇ 분말의 고유보자력은 6~8 kOe 범위로서 Nd₁₄Fe₇₆Co₄B₆의 그것보다 항상 7 kOe 정도 낮은 값을 가짐을 알 수 있다.

그림 2에서는 분말성형체 자기특성의 성형체 압력에 따른 변화를 보여준다. 분말성형체의 밀도가 증가할수록 Nd_{10.5}Fe₇₉Co₂Zr_{1.5}B₇ 자성분말의 자기특성은 민감하게 증가하여 특히 잔류자속밀도(*Br*)와 유도보자력(*bHc*)의 증가는 현저하다. 그리하여 성형밀도, ρ = 6.2 (g/cm³)에서 포화값인 각각 *Br* = 6.8 kG, *bHc* = 5.1 kOe에 다달음을 알 수 있다. 이때의 성형압력이 8 ton/cm²였다. 한편, Nd₁₄Fe₇₆Co₄B₆ 자성분말의 자기특성은 Nd_{10.5}Fe₇₉Co₂Zr_{1.5}B₇ 합금에 비해 밀도증가에 따른 변화는 크지 않으나 잔류자속밀도(*Br*)는 여전히 민감한 것으로 나타난다. 고유보자력(*iHc*)은 두 합금 공히 밀도증가에 따라 완만히 증가하고 있으나 Nd-Fe-Co-B 보다 여전히 7 kOe 정도 낮은 값을 보이고 있다.

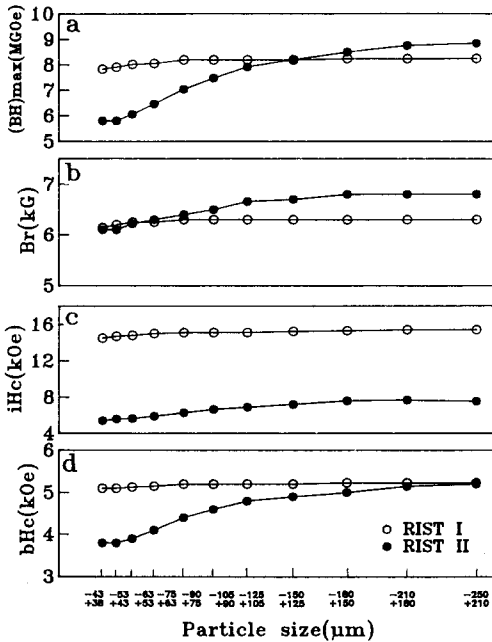


Fig. 1. Magnetic properties of RIST I (Nd₁₄Fe₇₆Co₄B₆) and RIST II (Nd_{10.5}Fe₇₉Co₂Zr_{1.5}B₇) powders as a function of particle size.

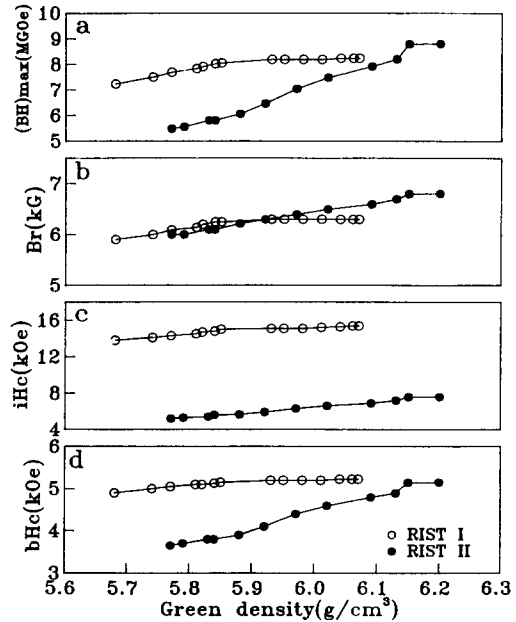


Fig. 2. Magnetic properties of RIST I (Nd₁₄Fe₇₆Co₄B₆) and RIST II (Nd_{10.5}Fe₇₉Co₂Zr_{1.5}B₇) powders as a function of green density.

2. Nd-Fe-Co-B 및 Nd-Fe-Co-Zr-B 본드자석의 자기 특성

자성분말 성형체(green compact)의 경우와 마찬가지로 그림 3에서는 동일 분말을 사용하여 본드자석으로 제조된 시료들의 자기특성을 사용된 분말입도에 따른 변화를 보여준다. 그림 3(a), (b) 및 (c)는 성형압력 8 ton/cm²를 사용하여 제조된 자석의 특성을 보이며, 그림 3(d)는 8 ton/cm²의 압축성형압력으로 얻은 성형밀도를 분말입도의 함수로 나타낸 것이다. 분말성형체와 동일한 자기특성을 보이는데, Nd₁₄Fe₇₆Co₄B₆ 합금은 입도변화에 따른 자기특성은 거의 없으나 Nd_{10.5}Fe₇₉Co₂Zr_{1.5}B₇ 합금은 분말 입도증가에 따라 잔류자속밀도(B_r)의 급격한 증가와 더불어 최대자기에너지적, (B·H) max의 급격한 증가를 보이면서 분말입도 125 μm 이상에서는 Nd₁₄Fe₇₆Co₄B₆의 그것보다 상회하는 (B·H) max = 7.2 MGOe 이상의 값을 보인다. 압축성형용 본드자석으로서의 충분한 성능을 보여준다. 분말입도 210~250 μm 범위에서는 전동기, 소형모터 등에 응용할 수 있는 용량인 (B·H) max = 8.3 MGOe의 값을 보인다. 압축성형 압력의 증가에 따른 본드자석의 밀도는 두 합금 공히 분말입도의 변화에 따라 동일한 증가거동을 보이나 같은 압력과 동일 입도의

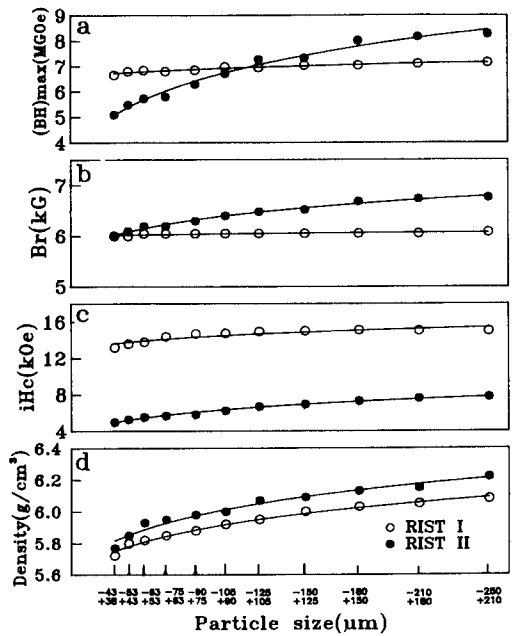


Fig. 3. Magnetic properties and density of RIST bonded magnets as a function of particle size.

분말을 사용한 본드자석에서 Nd_{10.5}Fe₇₉Co₂Zr_{1.5}B₇ 합금이 항상 높은 성형밀도를 나타내고 있다(그림 3d).

급냉자성분말을 분쇄기(attritor)로 미분쇄하여 입도별로 구분했을 경우 입도분포에 따라 형상비(aspect ratio)가 달라지게 된다. 분말입도가 210~250 μm 일 경우 형상비는 2.1 이하였으며 입도가 38~43 μm 경우 3.2 이상이 되어 미분말일수록 분말형상은 불균질하고 비표면적이 커지게 되어 같은 성형 압력에서도 분말성형체의 조밀화율(closed packing rate)은 감소하게 되었다. 분말성형체의 내부조직은 각 분말의 적층이 조밀화가 효율적으로 이루어질때 최대의 자기특성이 얻어질 수 있다. 그림 2(d)에서 보듯이, 분말성형체의 성형밀도가 높을수록 유도보자력(bHc)과 잔류자속밀도(B_r)의 완전한 증가가 수반되며, 성형밀도는 또한 분말입도가 조대할수록 높은 값을 가지나 미립자 일때는 성형비가 크기 때문에 조밀화율이 떨어지게 된다. 위에 기술한 내용을 간단한 식으로 표현하면 아래와 같다[10].

$$\text{조밀화율} = (\text{성형밀도} - \text{겉보기밀도}) / (\text{이론밀도} - \text{겉보기밀도})$$

여기서 겉보기밀도(tap density)란 분말간의 마찰효과까지 고려한 것으로 ASTM B527에 상세히 기술되어 있다[11]. 위와 같이 분말의 입도, 형상 및 재료의 밀도 등을 고려한 자성분말의 최적조밀화율을 분말의 형상비에 대한 함수로 표시하면 그림 4와 같이 정리된다. 조밀화율은 형상비가 작을수록, 즉 분말입도가 조대할수록 큰 값을 얻을 수 있으며 최대조밀화는 형상비 2.0 부근에서 얻어진다. 동일한 형상비(즉, 동일입도)에서 Nd_{10.5}Fe₇₉Co₂Zr_{1.5}B₇ 합금분말이 높은 조밀화율을 보이는

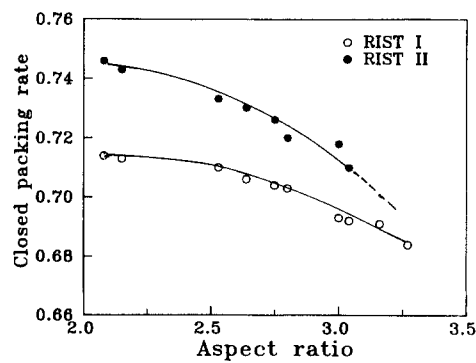


Fig. 4. Closed packing rate of Nd₁₄Fe₇₆Co₄B₆ and Nd_{10.5}Fe₇₉Co₂Zr_{1.5}B₇ powers as a function of aspect ratio.

것은 그 이론밀도($\rho = 7.22 \text{ g/cm}^3$)가 $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{76}\text{Co}_4\text{B}_6$ 의 그것($\rho = 7.298 \text{ g/cm}^3$) 보다 낮기 때문이다. 따라서 조밀 화율을 고려할 때는 합금 조성까지도 고려해야 함을 알 수 있다

분말성형체의 강도(σ)는 성형밀도(ρ)와 다음과 같은 관계식을 가진다 [12]

$$\sigma = C\sigma_0\rho^m \quad (6)$$

여기서 C는 재료상수, σ_0 는 초기강도, 그리고 m은 지수함수이다. 경험적으로 얻어진 역학함수를 보면 [13];

$$\sigma = K\sigma_0P \quad (7)$$

k는 또 다른 상수, P는 성형압력이다. 그러므로 식 (6)과 (7)을 조합하면 다음의 관계식이 얻어진다.

$$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = K \cdot P^X \text{ (ton/cm}^2\text{)} \quad (8)$$

K는 재료상수, X는 1 이하의 지수로 나타난다. 그림 5에는 본 연구에 사용된 자성분말의 성형압력과 성형밀도의 관계가 사용된 분말입도의 함수로 잘 나타나 있다. 본 연구에 의하면 밝혀진 사실은 분말입도에 따라 K 및 X가 변화하는 것이며 재료상수 K는 합금조성에 따라 약간의 차이를 보이는 것이다. Fe-Nd-Co-B 및 Fe-Co-Nd-Zr-B 합금의 경우 $\rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = 5.1 \sim 5.4 \times P^{0.047 \sim 0.066} \text{ (ton/cm}^2\text{)}$ 의 관계식이 얻어진다.

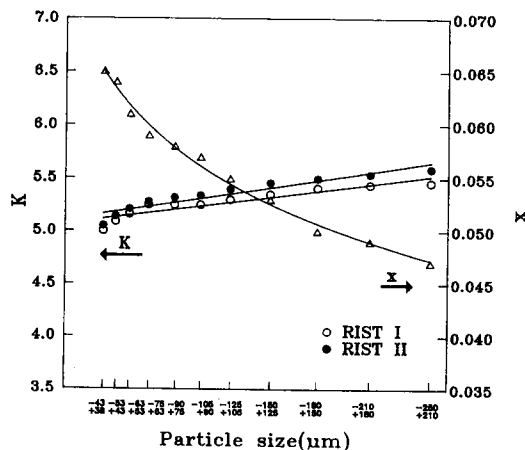


Fig. 5. Size dependency of K and X in power relationship between density and applied pressure.

3. 합금조성이 보자력에 미치는 영향

각 조성에 따른 초기 자화곡선과 이력곡선들을 그림 6에 나타낸다. 곡선(a)는 $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{76}\text{Co}_4\text{B}_6$ 합금에 해당되고, 곡선(b)는 $\text{Nd}_{10.5}\text{Fe}_{79}\text{Co}_2\text{Zr}_{1.5}\text{B}_7$ 합금의 자기이력곡선이다. 본 자기이력 곡선(hysteresis curve)에 해당하는 시료자석은 125~150 μm 범위의 분말로써 8ton/cm² 압축성형으로 제조된 것이다. 초기 자화거동을 볼때 두 합금은 엄연히 다른점을 보이고 있다. $\text{Nd}_{10.5}\text{Fe}_{79}\text{Co}_2\text{Zr}_{1.5}\text{B}_7$ 합금의 초기자화는 $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{76}\text{Co}_4\text{B}_6$ 합금과 마찬가지로 주로 반자구의 자벽고착에 의한 완만한 자화거동을 보이다가 $H = 7 \text{ kOe}$ 외부자장력 이상에서 자화기구는 바뀌어 급격하게 포화자화 상태에 이르게 된다. 반면에 $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{76}\text{Co}_4\text{B}_6$ 합금은 최대외부 자장력 $H = 19 \text{ kOe}$ 까지 서서히 자화되는 자벽고착기구가 주로 영향을 미치는 거동을 보여준다. 자화기구가 상이한 관계로 포화자화(saturated magnetization) 및 잔류자속밀도에도 차이가 보이며 $\text{Nd}_{10.5}\text{Fe}_{79}\text{Co}_2\text{Zr}_{1.5}\text{B}_7$ 합금이 약 1 kG 높은 값을 보이나 고유보자력(iHc)에서는 오히려 더 낮은 값인 $iHc = 7.5 \text{ kG}$ 범위를 보인다. $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{76}\text{Co}_4\text{B}_6$ 합금의 고유보자력은 항상 $iHc \geq 14 \text{ kOe}$ 의 값을 나타낸다.

$\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{76}\text{Co}_4\text{B}_6$ 합금과 $\text{Nd}_{10.5}\text{Fe}_{79}\text{Co}_2\text{Zr}_{1.5}\text{B}_7$ 합금은 급냉 응고 한후 초거부터 형성된 결정입도가 현저히 차이가 있다. 사진 1(a)와 (b)는 각각 유도용해 후 급냉리본으로 제조된 $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{76}\text{Co}_4\text{B}_6$ 합금의 투과전자현미경 미세조직과 열처리후(700 $^{\circ}\text{C}/30 \text{ min}$)의 미세조직 사진이다. 급냉후의 결정입도는 초미립인 50 nm이내이며 열처리후 평균 60nm이내로 과도한 결정 성장의 징후는 보이지 않고 있다. 사진 1(c)와 (d)는 각각 $\text{Nd}_{10.5}\text{Fe}_{79}\text{Co}_2\text{Zr}_{1.5}\text{B}_7$ 급냉리본의 미세조직과 열처리(700 $^{\circ}\text{C}/30 \text{ min}$) 후의 미세조직으로, 급냉후의 결정입도가 150 nm 범위인 반면에 열처리

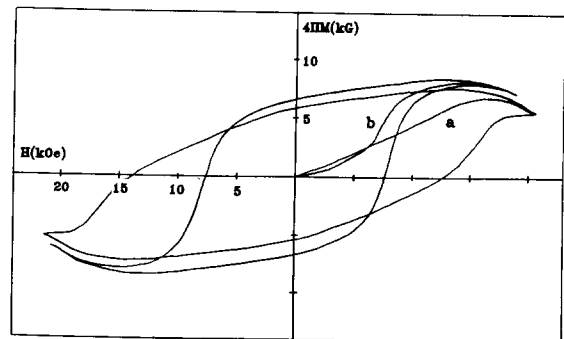


Fig. 6. Hysteresis loops of (a) $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{76}\text{Co}_4\text{B}_6$ and (b) $\text{Nd}_{10.5}\text{Fe}_{79}\text{Co}_2\text{Zr}_{1.5}\text{B}_7$ powder compacts.

후의 입도는 400 nm 범위로 측정된다. 그림 6에 보여주듯이 $Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$ 와 $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 합금의 자기이력곡선에서 두 합금의 보자력이 7 kOe 정도 차이가 있는 것은 첫째로 최종결정입도의 차이에 근거한다. 둘째로는 결정입계상(Nd-rich phase)의 두께에 근거한다. $Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$ 합금에서 $Nd/Fe=0.184$ $Co/Fe=0.053$ 인 반면에 $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 합금에서 $Nd/Fe=0.133$, $Co/Fe=0.025$ 로서 두 합금의 근간이 되는 강자성상(magnetic phase) $Nd_2(Fe, Co)_{14}B$ 화학조성식인 $Nd/Fe=0.143$ 에 비해 $Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$ 합금은 과잉의 Nd를 함유하여 결정입계상으로 생성되며 $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 합금은 과소한 Nd 함유량으로 결정입계상의 형성시 두께가 얇게 된다. 두 합금의 조성차이가 결정입도에 미치는 이유는 Nd/Fe 및 Co/Fe 비가 다르기 때문이며 합금중에서 Co의 역할중 용융점 및 재결정온도를 높이는 효과가 있으므로 [14], Co/Fe 비가 높은 $Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$ 합금이 더욱 미세한 결정립을 보유하게 된다.

Nd/Fe 비에 따른 결정입계상의 격자구조를 고분해능(HREM) 전자현미경 사진으로 보이는 것이 사진 2(a), (b), (c) 및 (d)이다. 사진 2(a) 및 (b)는 $Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$ 급

냉리본을 소둔처리(700 °C/30 min) 한후의 $Nd_2(Fe, Co)_{14}B$ 결정격자와 결정입계면을 명확히 보여주는 것으로, (a)에서 측정되는 결정입계면의 폭(16 Å)이 $Nd_2(Fe, Co)_{14}B$ 결정립의 (001)면간거리인 12 Å 보다는 넓은 것을 알수 있다. (b)에서도 마찬가지로 결정입계면이 $Nd_2(Fe, Co)_{14}B$ 결정의 (001) 면간거리보다 넓은 13 Å으로 측정된다. 한편 $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 급냉리본을 소둔처리한 후 격자구조를 사진 2(c) 및 (d)에 보여준다. (001) 면간거리보다 좁은 폭 8~10 Å의 결정입계면이 측정되거나 (그림 C), 폭 10~12 Å의 경계면이 측정된다 (그림 d). 사진 3은 $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 합금의 급냉리본에서 형성된 결정입계상의 고배율 전자현미경 조직사진으로, 합금이 급속응고하는동안 최후에 형성되는 결정입계상은 Fe-Nd 이원계 공정조성(eutectic composition)인 $Fe_{30}Nd_{70}$ 조성을 가져야 하나 주로 75 wt.% Nd 이상의 Nd-rich한 상으로 측정된다[15]. 식 (4)에 의하여 실험적으로 측정된 결정입도(D)로부터 계산된 자구벽 두께(W), 단자구결정립 크기(D_c) 및 자벽표면에너지 등을 본 연구결과와 비교하면 종래의 결과로부터 [16] 소결형 Nd-Fe-B 자석일 경우 $\gamma = 24 \sim 42(\text{erg/cm}^2)$, $W = 3.9 \sim 6.$

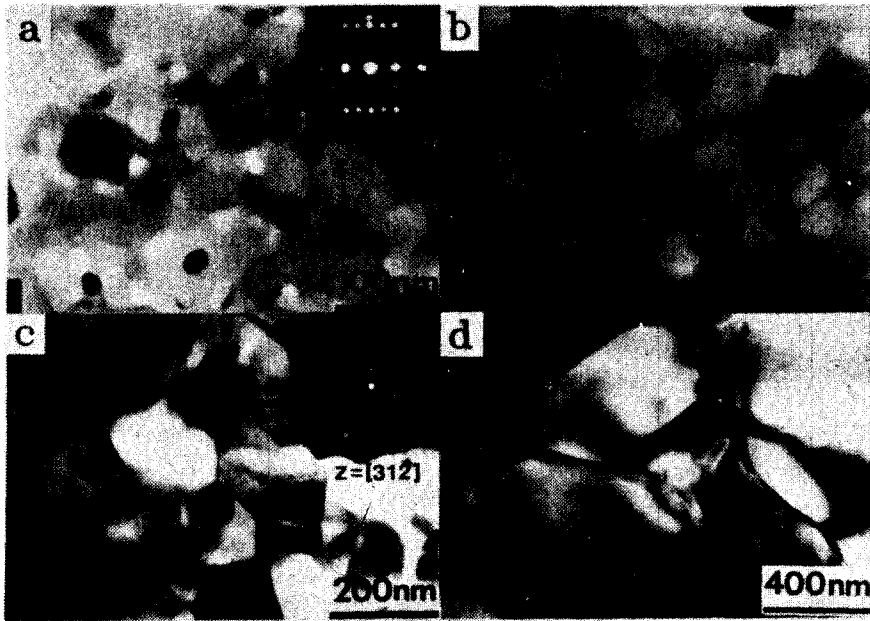


Photo 1. Transmission electron micrographs showing the grain aspect of $Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$ alloy for the (a) induction melt-spun, (b) heat treated ribbon, and of $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ alloy for the (c) melt-spun, and (d).heat treated ribbons.

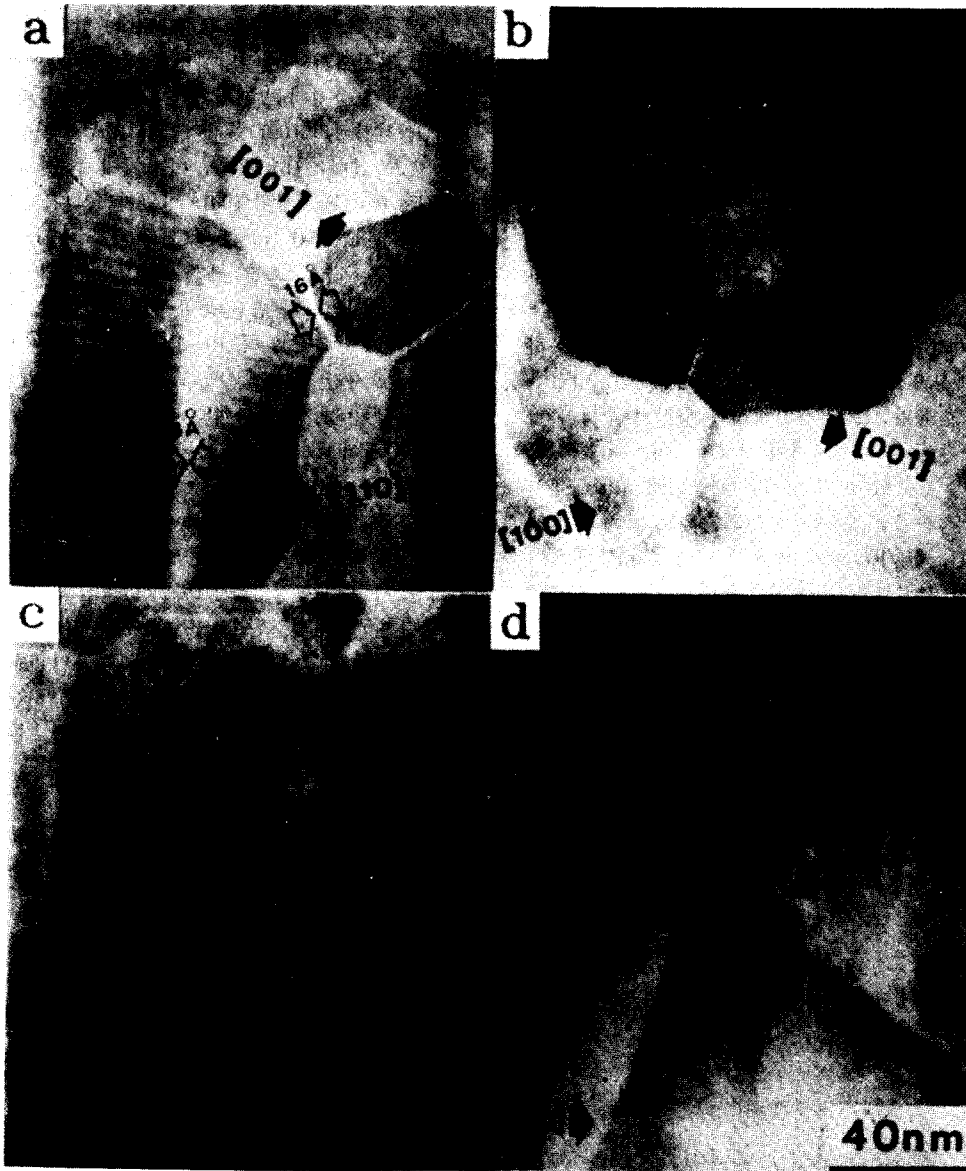


Photo 2. High resolution electron micrographs showing the lattice pattern of $Nd_2(Fe, Cd)_{14}B$ grains. (a)(b) are of the heat treated $Nd_{14}Fe_{79}Co_4B_6$, and (c) (d) are of the heat treated $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ ribbons.

5(nm), $D_c=200\sim440$ (nm), 그리고 $D=500\sim2000$ (nm)이며 급냉응고된 Fe-Nd-B 합금의 경우 $\gamma=17$ (erg/cm²), $W=3$ (nm), $D_c=150\sim300$ (nm), 그리고 $D=30\sim400$ (nm) 등으로 측정된다. 본 연구에서 측정된 결정입계면의 폭, $d_{gb}=10\sim12$ (Å)과 결정입도, $D=60\sim400$ (nm) 등을 고려할

때 결정입도는 단자구 크기의 범위보다 작으므로 그림 7에서 보여진 자기이력곡선의 초기자화거동은 $Nd_{14}Fe_{79}Co_4B_6$ 및 $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 합금 공히 자벽고착기구(domain wall pinning mechanism)에 더욱 의존하는 것으로 판단되며 그 근거로서 결정입계면(일종의 평

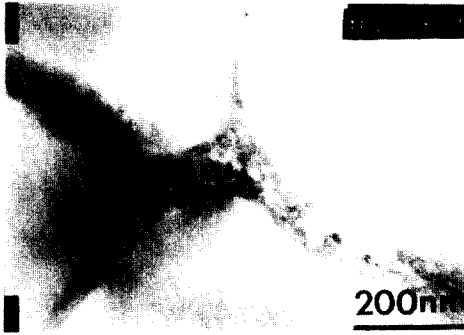


Photo 3. Transmission electron micrograph showing the formation of grain boundary phase along the $Nd_2(Fe, Cd)_{11}B$ grains of $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ melt-spun ribbon.

면결합)을 반자구 핵생성 지점 또는 자벽고착지점으로 간주할때 그 두께 d_{gb} 와 계산된 자벽두께(W)의 비, $d_{gb}/w = 0.22 \sim 0.4$ 가 얻어져 Kronmuller 등 [7, 17] 이 예측한 반자장력 감소계수, α_{gb} (ref. 7의 Fig. 7)와 비교할때 $\alpha_{gb} = 0.3$ 에 가까우므로 자벽고착에 의한 거동임을 알 수 있다. 그림 4의 $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 합금의 초기자화곡선이 외부자장 $H=7.0$ kOe 이상이 되면 갑자기 자화가 쉽게 발생하는 이유는 Nd-Fe-Co-Zr-B 합금의 $Nd_2(Fe, Co)_{11}B$ 결정립이 Nd-Fe-Co-B의 그것에 비해 6배 가량 조대하므로 결정입계상의 생성량이 작아 상대적으로 자벽이동(자구이동)이 용이하기 때문인 것으로 사료된다.

V. 결론

Nd-Fe-Co-B 및 Nd-Fe-Co-Zr-B 조성의 합금을 급냉분말로 제조한 후 성형체(green compact 또는 bonded magnet)로 성형하는데는 합금의 밀도, 분말의 형상(aspect ratio) 및 분말입도 등이 직접적으로 영향을 준다. 합금의 밀도는 조성으로부터 유래하여 합금밀도가 작을수록 (Nd/Fe비 또는 Co/Fe비가 결정해춤) 성형체의 조밀화율은 증가하여 자기특성이 향상된다. 분말의 형상비와 분말입도는 성형밀도에 직접적인 요인이 되며 입도가 작을수록 성형밀도는 감소하나 $\rho(g/cm^3) = K \cdot P^x(\text{ton/cm}^2)$ 식에서 재료상수 K 는 입도가 증가할수록 다소 증가함을 보인다. K 역시 조성에 따라 다르며 합금밀도가 작을수록 K 는 큰값을 보유한다.

$Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$ 합금은 급냉응고후 및 열처리후에도 $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 합금보다 결정입도가 현저히(6배 가량) 미세하여 고유보자력($iH_c = 14 \sim 15$ kOe)이 Nd-Fe-Co-Zr-B($iH_c = 6 \sim 8$ kOe)보다 높으며 두 합금 모두 초기 자화거동은 동일하게 자벽고착기구에 더욱 의존한다. 다만 $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 합금이 외부자장력 $H=7$ kOe 이상에서는 쉽게 자화되는데 이는 조대한 결정입도로 인한 결정입계상의 형성이 자구이동을 저지할만한 능력을 상실하기 때문이다. 특히 Nd/Fe 비가 큰 $Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$ 합금의 입경계면 폭이 $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 합금의 그것보다 넓게 형성됨을 보아 보자력 향상에 더욱 영향을 줄것으로 판단된다.

참고 문헌

- [1] R. K. Mishra : J. Magn. Magn. Mat. **54-57**, 450(1986)
- [2] P. Givord, A. Lienard, P. Tenaud and T. Viadieu : J. Magn. Mat. **67**, L281(1987)
- [3] F. E. Pinkerton and C. D. Fuerst : J. Magn. Magn. Mat. **89**, 139(1990)
- [4] F. E. Pinkerton and C. D. Fuerst : J. Appl. Phys. **69**, 5817(1991)
- [5] W. F. Brown : Rev. Mod. Phys., **17**, 15(1945)
- [6] D. Givord, P. Tenaud and T. Viadieu : IEEE Trans. Magn., **MAG-24**, 1921(1988)
- [7] H. Kronmuller, K. D. Durst and M. Sagawa : J. Magn. Magn. Mat., **74**, 291(1988)
- [8] B. D. Culy : Introduction to Magnetic Materials, Reading, MA, Addison-Wesley Publishing Co., 301(1972)
- [9] J. D. Livingston : Proc. 8th Inter. Workshop on Rare Earth Magnets, Univ. of Dayton, OH(1985) pp 725
- [10] 임대순 : 분말야금기술, Vol. I, 대한금속학회, 51(1987)
- [11] R. O. Grey and J. K. Beddow : powder Tech., **2**, 323(1969)
- [12] R. M. German : Powder Metallurgy, Princeton, N.J., Metal Powder Industries Federation(1984) pp 131

- [13] R. M. German : Inter. J. Powder met. Powder Phys., **61**, 2993(1987)
 Tech., **13**, 259(1977)
- [14] C. J. Yang and R. Ray : Mat. Sci. & Eng., **99**,
 137(1988)
- [15] R. Ramesh, J. K. Chen and E. Thomas : J. Appl.
 Phys., **61**, 2993(1987)
- [16] K. H. J. Bushow : Ferromagnetic Materials, Vol. **4**,
 North-Holland, NY,(1988) pp 94
- [17] H. Kronmuller : Phys. Stat. Sol(6) **130**, 197(1985)

Compositional Effect on the Magnetic Properties of Nd-Fe-Co-B and Nd-Fe-Co-Zr-B Bonded Magnet

S. D. Choi, W. Y. Lee and Choong Jin Yang
*Research Institute of Industrial Science and Technology,
 Electromagnetic materials laboratory, P.O.Box 135,
 Pohang 790-330*

(Received 13 September 1991)

In compacting the melt-spun $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{76}\text{Co}_4\text{B}_6$ and $\text{Nd}_{10.5}\text{Fe}_{79}\text{Co}_2\text{Zr}_{1.5}\text{B}_7$ magnetic powders, the difference in composition induces a different behavior of closed packing rate as a function of aspect ratio of the powders. The $\text{Nd}_{10.5}\text{Fe}_{79}\text{Co}_2\text{Zr}_{1.5}\text{B}_7$ alloy having a low Co/Fe ratio (low density) shows the better green density to have an enhanced closed packing rate. An empirical power equation relating the green density with the compacting pressure was obtained such as $\rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = 5.2 \sim 5.6 \times P^{0.045 \sim 0.065} \text{ (ton/cm}^2\text{)}$.

The $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{76}\text{Co}_4\text{B}_6$ alloy having a high Nd/Fe ratio possesses much finer grain size (50~60 nm) than that of $\text{Nd}_{10.5}\text{Fe}_{79}\text{Co}_2\text{Zr}_{1.5}\text{B}_7$ alloy and shows the higher coercivity ($iH_c = 14 \sim 15 \text{ kOe}$). The higher Nd/Fe ratio in the melt-spun Nd-Fe-Co-B alloy, where the domain wall pinning mechanism was found to be predominant, assists the formation of Nd-rich grain boundary phase acting as a pinning site. The grain boundary ranges over 12~16 Å thick in the Nd-Fe-Co-B alloy while it ranges over 8~12 Å thick in the Nd-Fe-Co-Zr-B alloy.