

급속응고중 외부자장에 의한 Nd-Fe-Co(-Zr)-B계 합금의 자기이방성 향상

이우영 · 최승덕 · 양충진

산업과학기술연구소, 신소재부문 자성재료연구분야

P. O. Box 135, 포항

(1992년 9월 4일 받음)

유도용해법으로 $Nd_{14}Fe_{70}Co_4B_6$ 합금 및 $Nd_{10.5}Fe_{70}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 합금의 급냉리본을 제조하고, 냉각속도와 급냉중 외부자장력이 결정이방성과 자기특성에 미치는 영향을 조사하였다. 토크자력계로 측정된 두 합금의 결정자기 이방성은 냉각속도가 증가함에 따라 급격히 감소하였다. 가장 우수한 자기 특성은 두 합금 모두 냉각속도 $V_s=11$ m/s에서 얻어졌으며, 자장중 급냉한 합금의 결정자기이방성 상수가 자장없이 급냉한 합금보다 30~40 % 높게 측정되었다. 외부자장에서 급냉된 $Nd_{10.5}Fe_{70}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 합금은 냉각속도 $V_s=11$ m/s에서 $B_r=8.82$ kG, $H_c=9.85$ kOe 및 $(B \cdot H)_{max}=16.4$ MGOe의 우수한 자기특성을 보인다.

I. 서 론

유도용해법으로 제조되는 급냉리본은 미세 결정립이 등방성으로 분포되어 있으므로 그를 사용한 이방성 본드 자석의 제조에는 한계가 있다. GM 연구진은 등방성 급냉리본을 제조한 후, 후속공정으로 열간 프레스 및 die upsetting을 함으로써 이방성 영구자석을 제조하여 재분쇄한 분말을 사용하여 이방성 본드자석을 제조하는 방법을 제시하였다[1]. 하지만 복잡한 공정이 요구되고 생산성이 극히 저조하므로 실용성이 희박하다. 이와같은 단점을 보완하기 위해 합금의 용융상태(melt)로부터 직접 집합조직(textured structure)을 갖는 급냉합금을 제조하기 위하여 최근 기반연구가 진행되고 있다[2-7]. 특히, Dadon등[2]이 단률법으로 제작한 Nd-Fe-B계 급냉리본에서 $Nd_2Fe_{14}B$ 의 자화용이축인 c축이 리본면에 수직하게 배향된다는 보고를 비롯하여 쌍롤법[4], LDC(liquid dynamic compaction)법[5] 및 sputtering법[6] 등이 있으며, 급냉리본의 결정 이방성 여부는 합금의 조성과 첨가원소, 냉각속도 및 용탕의 온도에 의존하는 것으로 보고되어 있다[3-7]. 그러나 낮은 냉각속도에서는 $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 자화용이축인 c축이 리본면에 수직하게

배향되거나 결정립이 조대하여 보자력이 낮을 뿐만 아니라 이방성 조직의 분포가 리본의 표면에 국한되고 내부는 등방성 조직으로 구성되는 문제점이 있다. 한편, 냉각속도가 빠르면 결정립이 미세화되어 높은 보자력을 보이지만 이방성 분율은 극히 낮아 거의 등방성 조직을 나타낸다.

이와같은 결점을 해결하기 위하여 본 연구에서는, 용탕으로부터 급냉리본의 형성단계에서 외부자장(external magnetic field)을 가함으로써 급냉리본과 냉각체 계면에서 온도구배(temperature gradient)에 의한 결정립 배향과 외부자장에 의한 리본의 이방성 분율을 극대화하는데 목적을 두었다. 그림 1에는 냉각체 계면과 급냉중 리본사이에 형성되는 온도구배 곡선을 개략적으로 표시하였다[7]. Mush zone(일종의 반응고 상태)에서는 먼저 핵생성된 $Nd_2Fe_{14}B$ 결정입자들이 부하된 외부자장에 의하여 영향을 받게 되어 자화용이축에 대한 재배열의 가능성이 크다. T_m (용융온도)이 높은 합금일수록(또는 재결정온도가 높은 합금일수록) mush zone영역은 확대되어 외부자장 효과가 크게 될 것이며 큐리온도가 높을수록 높은 T_m 을 예상할 수 있다[11,12]. 현재 이에 대한 mush zone영역의 시뮬레이션이 진행중에 있다. 본 연구에서는 큐리온도가 390 °C (Nd-Fe-Co-B) 및 320 °C

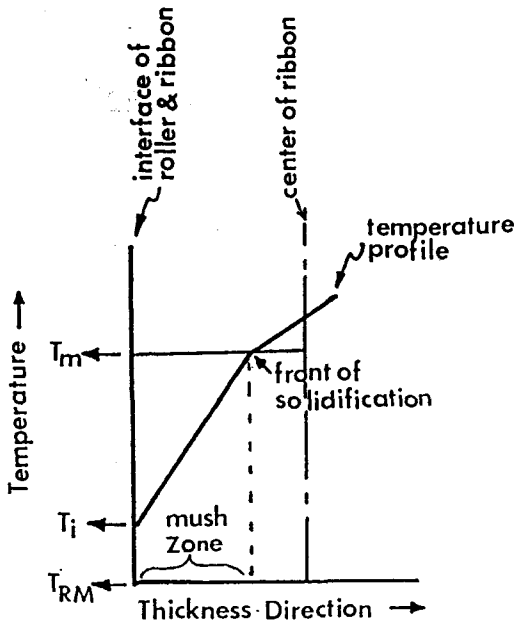


Fig. 1. A simplified temperature profile along the through-thickness direction of the melt-spun ribbon during solidification.

(Nd-Fe-Co-Zr-B)인 합금을 이용하여 실험적인 결과 만을 고찰하였다.

II. 실험방법

유도용해법(induction melting)을 이용하여 모합금을 제조하고 이를 파쇄하여 재차 석영관에 넣어 Ar 가스의 고압분사에 의하여 급냉리본을 제조하였다. 합금조성은 축출형 용융회전법으로 등방성 본드자석용 자성분말 제조에 이미 사용중인 $Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$ 와 $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 이었다. 사용한 냉각회전체는 Cu 디스크로서 표면속도를 2.5~12.6 m/s 범위로 하였으며 급냉리본이 형성되는 동안 디스크 표면에 수직방향으로 외부자장(표면자장:1000 Gauss)을 형성시켜 주었다. 또한 급냉중 자장의 영향을 비교하도록 외부자장을 제거하여 급냉리본을 제조하였다. 이렇게 제조된 급냉리본은 두께 40~100 μm 이고, 폭 1~2 mm의 크기였다. 필요한 경우, 제조된 리본은 700 °C/30 min. 으로 결정화 처리하였다.

급냉리본내 집합조직(textured structure)의 형성유무는 X-선 회절기(XRD)를 이용하여 리본의 디스크 접

촉면(disk-side surface)과 자유표면(free-side surface)에 대하여 각각 측정하였다. 또한 리본의 자기특성 및 자기이방성은 90 kOe의 자장으로 착자(pre-magnetization)한 후, 진동시료자력계(VSM)로 리본면의 수직 및 수평방향으로 반자장계수(demagnetizing factor)를 고려하여 측정하였다. 한편 합금의 결정 자기이방성은 토크자력계(torque magnetometer)를 사용하여 해석하였으며 리본상태, 혹은 미분쇄하여(50~60 μm) 자장중에서 정렬한 후 에폭시로 응고시켜 측정하였다. 리본의 미세조직은 전자현미경(SEM, TEM)으로 관찰하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 합금조성에 따른 미세조직의 변화

그림 2는 급냉리본의 파단면으로서 (a)(b)는 $Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$, (c)(d)는 $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 조성의 리본이며, (a)(c)는 $V_s=4$ m/s, (b)(d)는 $V_s=7.2$ m/s의 냉각속도로 제조한 것이다. 각 그림의 상부는 디스크에 접촉한 면이며, 하부는 디스크에 접촉한 면이다. 동일한 리본에서 디스크 접촉면이 자유표면에 비하여 결정립이 미세하며 이는 냉각속도가 상대적으로 빠르기 때문이다. 같은 냉각속도에서 $Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$ 합금 (결정립도: 0.05~1.0 μm)이 $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 합금 (결정립도: 2~5 μm)보다 조대한 결정립의 분포가 적은 이유는 이미 보고된 바와 같이[9] 두 합금의 조성차 즉, Nd/(Fe+Co) 및 Co/Fe 비가 $Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$ 합금에서 높기때문에 점도 및 재결정 온도가 높은 $Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$ 합금에서 보다 많은 입계상과 미세결정립이 형성되기 때문이다. 한편, 냉각속도가 증가할수록 두 합금 모두 조대한 결정립의 분포가 줄어들었다.

그림 3은 냉각속도에 따른 $Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$ 합금과 $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 합금에 대하여 자장중 급냉한 리본의 디스크 접촉면에 대한 X-선 회절패턴이다. 두 합금 모두 냉각속도 $V_s=2.5$ m/s에서 이방화 정도를 보여주는 (006)/(410) 회절강도비가 매우 크며, (004) 및 (008) 피크의 뚜렷한 출현으로 부터 자화용이축인 c축이 리본면에 어느정도 수직하게 배향되어 있음을 알 수 있다. 그러나, 냉각속도가 증가하면 $Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$ 합금의 경우, $V_s=4$ m/s부터 (006)/(410) 회절강도비는 1이하로 현저히 떨어지므로 급냉리본은 거의 등방성 조직을 갖는다. 그러나 $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 합금은 냉각속도가 증가하여도 (006)/(410) 회절강도비는 여전히 1이상으로, 냉각속도에 따른 이방화정도의 변화는 작다. 즉, X-선 회절

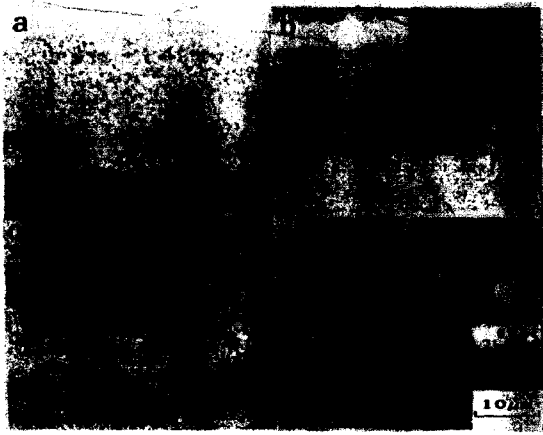


Fig. 2. SEM and TEM micrographs of the fracture cross-section for the (a)(b) $Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$ and (c)(d) $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ melt-spun ribbon, quenched at (a)(c) $V_s=4$ m/s and (b)(d) $V_s=7.2$ m/s.

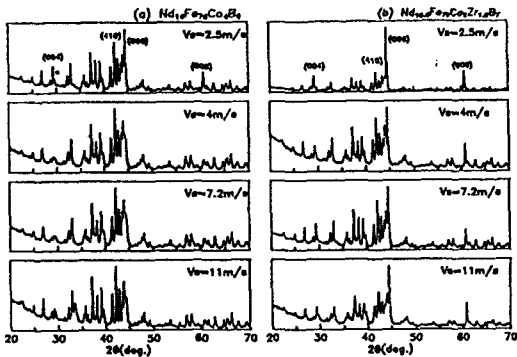


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of disk-side surface of (a) $Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$ and (b) $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ melt-spun ribbon, quenched in the magnetic field with quenching rate.

패턴의 결과로부터 리본이 결정자기이방성을 형성하는데 있어 $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 합금이 $Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$ 합금보다 우수한 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 외부자장 없이 제조된 경우에도 같은 결과를 보인다.

2. 외부자장에 의한 자기이방성 향상

그림 4는 $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 합금에 대하여 외부자장에서 또는 자장없이 급냉한 리본의 냉각속도에 따른

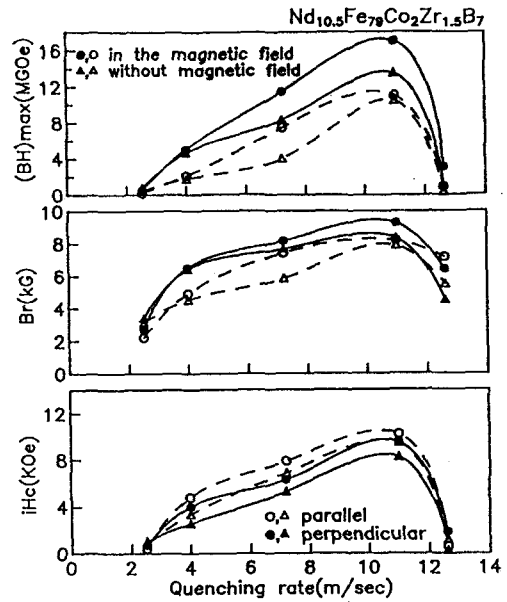


Fig. 4. Magnetic properties of $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ melt-spun ribbon in the magnetic field, without magnetic field as a function of quenching rate.

자기특성 변화이다. 리본의 자기적 이방성 여부를 확인하기 위하여 리본의 길이, 폭 및 두께 방향으로 측정하였으며, 시편의 크기는 $1\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 40 \sim 100\text{ mm}$ 로 하였다. 세방향으로 측정된 결과, 길이와 폭 방향은 동일한 특성값을 나타내므로 리본의 수직 및 수평방향에 대해서만 논하였다. 여기서 반자장계수는 시편을 oblate spheroid로 가정하여 폭과 두께로부터 구한 값을 이용하여 구하였다[10]. 두 합금 모두 냉각속도에 따른 자기특성은 고유보자력(H_c), 잔류자속밀도(B_r) 및 최대자기 에너지적($(B \cdot H)_{\max}$)이 거의 동일한 거동을 보인다. 냉각속도가 증가함에 따라 자기특성은 계속적으로 증가하여 냉각속도 $V_s=11$ m/s에서 최대값을 나타낸 후 그 이상의 냉각속도에서는 급격히 저하된다. 이와 같은 현상은 $V_s=12.6$ m/s에서 리본이 비정질화되기 때문에 열차기분석 및 X선 회절패턴으로 확인하였다. 급냉중 외부자장의 유무와 관계없이 잔류자속밀도 및 최대자기 에너지적은 리본면의 수직방향으로 측정된 값이 수평방향으로 측정된 값보다 크다. 특히 냉각속도 $V_s=4 \sim 11$ m/s에서 현저하며, 이 현상으로부터 급냉리본이 수직자기이방성을 가지고 있음을 알 수 있다. 이 급냉리본의 수직자기이방성은 급냉시 용융합금과 냉각회전체와의 접촉에

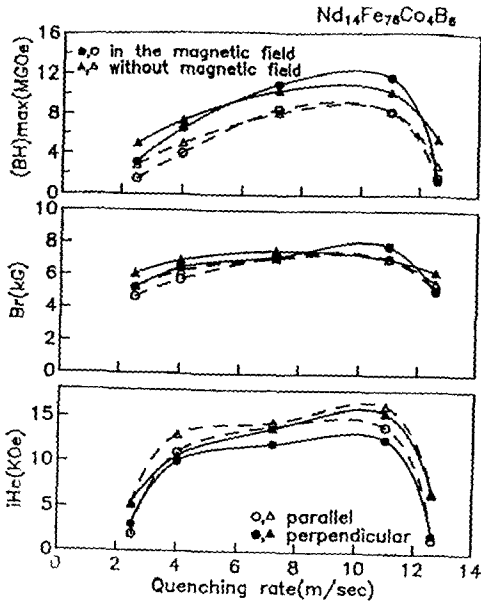


Fig. 5. Magnetic properties of $Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$ melt-spun ribbon in the magnetic field, without magnetic field as a function of quenching rate.

따른 온도구배(temperature gradient)로 인하여 합금이 결정화되면서 수직방향으로 집합조직이 형성되기 때문으로 보고되었다[2,7]. 한편, 잔류자속밀도와 최대자기에너지적을 리본면의 수직방향으로 측정하였을 경우, 외부자장하에서 급냉한 리본이 자장없이 급냉한 리본보다 냉각속도 $V_s=4\sim 11$ m/s에서 높은 값을 갖는다. 이 결과로 부터 급냉리본의 수직자기이방성은 온도구배의 효과뿐 아니라 외부자장에 의해서도 향상되었음을 알 수 있다. 냉각속도 $V_s=11$ m/s에서 자장중 급냉하였을 때 자장없이 급냉하였을 때 보다 잔류자속밀도 및 최대자기에너지적이 각각 18.8, 32% 향상되었다.

그림 5는 $Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$ 합금에 대하여 외부자장 중에서 또는 자장없이 급냉한 리본의 냉각속도에 따른 자기특성 변화이다. $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 합금과 달리 냉각속도 $V_s=11$ m/s를 제외하고 외부자장에 의한 수직자기이방성의 향상은 뚜렷하지 않다. 리본면의 수직방향으로 측정된 자기특성이 수평방향보다 우수한 것은 단지 앞서 언급한 온도구배의 효과에 의한 것으로 추측된다. 한편 그림 4 및 5에서 볼 수 있는 바와 같이 고유보자력은 항상 리본면의 수평방향으로 측정된 값이 수직방향으로 측정하였을 때보다 크다. 두 방향으로 측정시 고유보자력은 결정

립도 또는 형상과 같은 미세조직에 좌우된다. 대부분의 $Nd_2(Fe, Co)_{14}B$ 결정립은 그림 2에서 본 바와 같이 주상정 형태이므로 입계간 거리(inter-grain boundary distance)가 리본 면방향으로 측정할때 리본 두께방향보다 훨씬 짧다. 이때 입계간 거리는 결정립과 같은 영향을 고유보자력에 미치게 된다. 그러므로 급냉 리본면의 수평방향으로 부터 고유보자력이 높게 측정되는 것은 결정립 형상에 기인하는 것으로 해석된다.

그림 6은 자장중 급냉한 $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 합금과 $Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$ 합금에 대하여 냉각속도에 따른 결정자기이방성 상수(magnetocrystalline anisotropy constant)이다. 토크자력계를 이용하여 급냉리본의 결정자기이방성 상수를 구하는 것은 리본의 형상자기이방성(shape magnetic anisotropy)이 크므로 정확히 측정하기가 쉽지 않다. 따라서 급냉리본을 미분쇄하여 예폭시료 응고시킨 시편으로 자기이방성 상수(K_1)를 측정하였다. 두 합금 모두 냉각속도가 $V_s=2.5$ m/s에서 11 m/s로 증가함에 따라 자기이방성 상수는 급격히 감소한다. 한편 그림 4 및 그림 5에서 확인한 바와 같이 $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 합금이 $Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$ 합금보다 항상 우수한 자기이방성을 보이지만, 두 합금에 대한 K_1 값의 차이는 냉각속도가 증가할 수록 줄어들다. 냉각속도 $V_s=2.5$ m/s에서 측정된 $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 합금의 결정자기이방성 상수는 $K_1=7\times 10^6$ erg/cm³로서 $Nd_2Fe_{14}B$ 단결정의 이방성 상수[11] $K_1=5\times 10^7$ erg/cm³, 소결법으로 제조된 이방성 영구자석의 결정자기이방성 상수 $K_1=1\sim 2\times 10^7$ erg/cm³와 비교하여 매우 작은 값을 보인다.

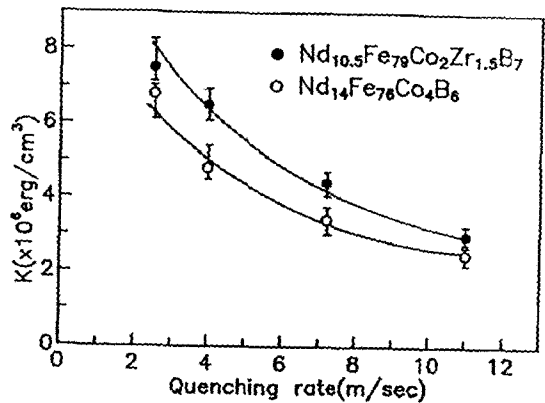


Fig. 6. Magnetic anisotropy constant of melt-spun powders quenched in the magnetic field as a function of quenching rate.

다. 또한 가장 우수한 자기특성을 보인 냉각속도 $V_s=11$ m/s에서 측정된 이방성상수는 $K_1=3 \times 10^6$ erg/cm³으로 이방성 소결자석의 1/5 수준이다. 각 합금의 결정립도는 냉각속도에 따라 결정되므로 여기서 냉각속도에 따른 K_1 값의 변화는 단순히 자장에 의해 정렬된 분말의 배향도만을 의미한다고 할 수 있다. 즉 미세한 결정립을 갖는 분말시료는 낮은 K_1 값을 보이는 반면, 조대한 결정립의 분말시료는 큰 K_1 값을 갖는다. 이와같은 관점으로 부터 $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 합금이 $Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$ 합금보다 각 냉각속도에서 더 큰 결정자기이방성을 보이는 이유는 조대한 결정립의 형성에 비롯됨을 알 수 있다.

그림 7은 $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 및 $Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$ 합금에 대한 냉각속도 $V_s=11$ m/s에서 자장중(실선) 또는 자장없이(점선) 급냉한 분말의 토크 곡선을 비교한 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 두합금 모두 자장중에서 급냉한 분말이 현저한 자기이방성을 보인다. 현재로서는 급냉중 자장의 영향에 따른 자기이방성 형성기구를 명확히 규명하기 어려우나, 급냉중 인가된 외부자장으로 부터 결정자기이방성이 향상되었음을 알 수 있다. 두 합금 모두 외부자장에 의하여 30~40% 결정자기이방성이 향상되었다.

IV. 결 론

$Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 및 $Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$ 합금에 대하여 자기특성과 결정자기이방성 상수를 측정된 결과, 급냉중 인가된 외부자장에 의하여 자기이방성이 향상되었음을 확인하였다. 자장하에서 급냉한 리본은 자장없이 급냉한 리본에 비하여 최대자기에너지적 및 잔류자속밀도가 각각 32, 18.8% 향상되었으며, $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 합금이 $Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$ 합금보다 자장에 의한 영향이 현저하였다. 저속의 냉각속도(4 m/s이하)에서는 급냉시 리본의 두께방향으로 형성되는 온도구배(temperature gradient) 효과가 우세하여 급냉중 외부자장의 효과는 나타나지 않으나, 적당한 냉각속도(7.2~11 m/s)에서는 현저한 자장효과가 나타났다. 최적의 자기특성은 두 합금 모두 냉각속도 $V_s=11$ m/s에서 얻어졌으며, 자장중 급냉된 합금의 결정자기이방성 상수가 자장없이 급냉한 합금보다 30~40% 높게 측정되었다. 외부자장 하에서 급냉된 $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ 합금은 냉각속도 $V_s=11$ m/s에서 $B_r=8.82$ kG, $H_c=9.85$ kOe 및 $(B \cdot H)_{max}=16.4$ MGOe의 우수한 자기특성을 보인다.

참 고 문 헌

- [1] R. W. Lee, Appl. Phys. Lett., 46, 790 (1985).
- [2] D. Dadon, Y. Gefen and M. P. Dariel, IEEE Trans. Mag., Mag23, 3605 (1987).
- [3] 3. T. Shimoda, K. Akioka and T. Yuri, IEEE Trans. Mag., Mag25, 4099 (1989).
- [4] 4. T. Harada, R. C. O' Handley and N. J. Grant, J. Appl. Phys., 68, 4728 (1990).
- [5] T. Harada, R. C. O' Handley and N. J. Grant, J. Appl. Phys., 67, 4233 (1990).
- [6] F. J. Cadieu, J. Mag. Mag. Mater., 54-57, 535 (1986).
- [7] R. Coehoorn and J. Duchateau, Mater. Sci. and Eng., 99, 131 (1988).
- [8] C. J. Yang and R. Ray, Metal Powder Report, January 54 (1989).
- [9] 양충진, 최승덕, 이우영, 한국자기학회지, 1, 60 (1991).
- [10] B. D. Cullity, Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley, Massachusetts, (1972) p. 619.

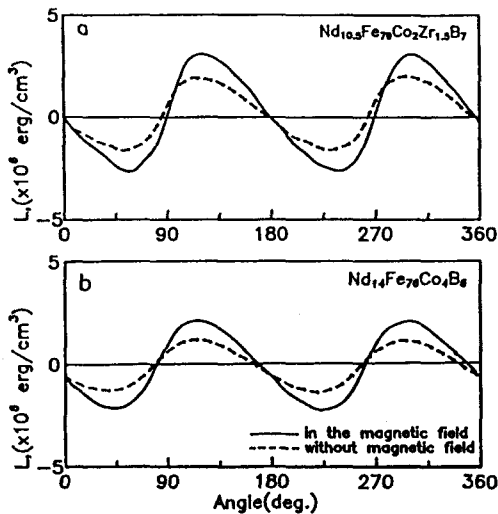


Fig. 7. Variation of torque as a function of angle for (a) $Nd_{10.5}Fe_{79}Co_2Zr_{1.5}B_7$ and (b) $Nd_{14}Fe_{76}Co_4B_6$ melt-spun powders quenched in the magnetic field, without magnetic field.

- [11] K. H. J. Buschow, *Ferromagnetic Materials*, ed. by E. P. Wohlfarth and K. H. J. Buschow (North-Holland, Amsterdam) **vol. 4**, (1988) p. 20 & p. 45.
- [12] A. Iandelli and A. Palenzona, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. by K. A. Gschneider and L. R. Eyring (North-Holland, Amsterdam) **vol. 2**, (1979) p. 131.

The Effect of Magnetic Field on Enhancing the Anisotropy of Melt-spun Nd-Fe-Co(-Zr)-B Alloy

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

Electromagnetic Materials Laboratory,

Research Institute of Industrial Science and Technology,

P. O. Box 135, 790-330 Pohang, Korea

(Received 4 September 1992)

Melt-spun $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{76}\text{Co}_4\text{B}_6$ and $\text{Nd}_{10.5}\text{Fe}_{79}\text{Co}_2\text{Zr}_{1.5}\text{B}_7$ ribbons were prepared under an externally applied magnetic field. Magnetic properties in terms of anisotropy were evaluated by discussing the effect of textured structure of the ribbon samples as well as its powders. About 32 % increase in $(B \cdot H)_{\max}$ and 18.8 % increase in B_r were observed along the perpendicular direction of the ribbon plane which is more prominent for the Nd-Fe-Co-Zr-B than for the Nd-Fe-Co-B alloy. The enhancement of magnetic anisotropy was monitored by measuring the anisotropy constant of each alloy as a function of quenching rate of the ribbon. It was found that for the melt-spun ribbon quenched at slow rate (less than 7 m/s) the magnetic field effect was overwhelmed by the heat gradient effect through the ribbon thickness while the field effect was prominent at intermediate quenching rate (more than 7~11 m/s). The reproducible maximum energy product, $(B \cdot H)_{\max} = 16.4$ MGOe can be obtained from the Nd-Fe-Co-Zr-B alloy.