

Nd-Fe-B-Co계 급냉리본과 Bond 자석의 자기적 성질

강계명 · 장기원* · 오영민 · 송진태

*한국원자력연구소
한양대학교 공과대학 재료공학과

Magnetic Properties of Nd-Fe-B-Co-based Melt-spun Ribbons and Their Bonded Magnets

K. M. Kang, K. W. Kang*, Y. M. Oh and J. T. Song

Dept. of Materials Engineering, Hanyang Univ., Seoul, Korea

**Korea Atomic Energy Research Institute, Dae-jeon, Korea*

초 록 Nd-Fe-B계에 Co와 Al을 첨가한 자석합금을 진공유도용해로에서 제조하여 이들 합금을 단롤법으로 melt-spun시켜 급냉리본을 얻었다. 제작된 급냉리본의 냉각속도에 따른 자기적 성질의 변화를 조사하였고, 최적의 급냉속도에서 제작된 리본을 파쇄하여 resin bond 자석을 제조하였으며, 이들 급냉리본 및 bond 자석의 자기적 성질, 미세구조, 결정구조에 관하여 연구, 조사하였다. 이들 급냉리본의 자기적 성질은 급냉속도에 따라 크게 변화하였으며 20m/sec 전후에서 최적의 자기적 성질을 보였다. 이때의 급냉리본의 미세조직은 Nd-rich의 입계상이 미세한 Nd₂Fe₁₄B 결정립을 둘러싼 cell형의 구조였으며, 특히 Al이 2.1at% 첨가된 리본시료에서는 iHc=15.5KOe, Br=7.8KG, (BH)max=8.5MGOe의 자기적 성질을 나타내었다. 최적의 급냉속도에서 제작된 리본을 polyamide resin과 2.5wt%의 비율로 혼합하여 상온에서 성형, 결합시켜 제작한 bond자석의 자기적 성질은 iHc=10.2KOe, Br=4.4KG, (BH)max=3.3MGOe이었다. 또한 hot-press자석은 overquenched ribbon을 열간압축하여 제작하였으며 이들의 자기적 성질은 bond 자석에서 보다 현저히 향상되었으며 유지시간이 8분인 경우 iHc=10.8KOe, Br=7.3KG, (BH)max=8.0MGOe의 값을 가졌다. 한편, 자구구조는 maze pattern이 주로 관찰되어 자화용이축인 C축이 배열되었으며 bond자석에서보다 hot-press 자석에서 자구폭이 보다 작았다.

Abstract Co-and/or Al-added Nd-Fe-B-based magnetic alloys were fabricated by using vacuum induction melting furnace, and melt-spun ribbons were made of the magnetic alloys with single roll rapid quenching method. The variation of magnetic properties of the melt-spun ribbons as a function of Cu-wheel velocity (V_s) were investigated. Bonded magnets were made of the optimally quenched ribbon fragments, and the magnetic properties of the melt-spun ribbons and the bonded magnets were studied, relating to the microstructure and crystalline structure. Cu-wheel surface velocity had a strong effect on the magnetic properties of the melt-spun ribbons, and the maximum properties were obtained around $V_s = 20\text{m/sec}$. The optimally quenched ribbon had a cellula-type microstructure, in which fine Nd₂Fe₁₄B grains were surrounded by thin Nd-rich phase. In case of a 2.1at% Al-added melt-spun ribbon, the magnetic properties were as follows: iHc, Br, and (BH)max were 15.5KOe, 7.8KG and 8.5MGOe respectively. And resin bonded magnets were fabricated by mixing optimally quenched ribbon fragments with 2.5wt% polyamide resin, compacting and binding at room temperature. The iHc, Br and (BH)max of bonded magnet were 10.2KOe, 4.4KG and 3.3MGOe respectively. And hot-pressed magnets were made by pressing the overquenched ribbons at high temperature. The magnetic properties of hot-pressed magnets were better than those of bonded magnets, and when the holding time was 8 minutes, the iHc, Br, and (BH)max of the hot-pressed magnet were 10.8KOe, 7.3KG and 8.0MGOe respectively. Domain structure was mainly maze pattern, which means that the easy magnetization axis could be aligned, and the domain width of the hot-pressed magnets was smaller than that of bonded magnets.

1. 서 론

희토류금속과 천이금속의 화합물인 Sm-Co계 영구자석이 개발된 이래 고성능영구자석재료로 주목을 받게 된 Nd-Fe-B계 합금은 40MGOe이상의 높은 (BH)max값을 갖는다.^{1~3)} 이러한 Nd-Fe-B계 합금의 우수한 영구자석특성은 정방정구조를 갖는 Nd₂Fe₁₄B 금속간 화합물의 결정자기이방성에 기인한다.⁴⁾ 그러나, 이 자석재료는 잔류자화(Br), 보자력(Hc)의 온도에 따른 변화가 커서 열안정성이 적은 결점이 있다. 이러한 자기적 성질의 열화는 Nd₂Fe₁₄B상의 Curie 온도가 약 300°C 정도로 낮기 때문이며, 이와 같은 결점을 개선하기 위하여 Fe의 일부를 Co로 치환하여 Curie 온도를 향상시키려는 연구가 행하여졌다.^{2,5,6)} 한편, Co의 첨가는 Curie 온도를 향상시키나, 보자력의 감소를 초래하기 때문에, Al, Zr, V 등과 같은 원소를 첨가함으로써 보자력의 저하를 방지하는 연구가 있으며^{7~9)}, 또한 Nd의 일부를 중희토류원소인 Dy 등과 치환하여 보자력의 향상을 꾀하는 연구가 보고^{10,11)}되고 있으나, 이들 연구에 있어서는 아직도 규명되어야 할 문제가 많이 남아있다.

한편, 현재 고성능의 에너지를 갖는 Nd-Fe-B계 자석은 합금분말을 자장중에서 성형하여 이를 소결, 열처리시켜 만드는 소결자석^{1,2)}과 합금을 용융상태에서 급냉시켜 리본을 제작한후 이 리본을 분쇄하여 수지와 혼합하여 만드는 bond자석과 overquenched ribbon을 열간에서 압축하여 제작하는 hot-press자석, die-upset자석 등이 있다. 후자의 이들 자석들은 종래의 ferrite자석을 보다 소형화, 고성능화할 수 있으며, 또한 희토류 소결자석의 생산비를 낮게 할 수 있기 때문에 많은 연구의 대상이 되고 있다.^{12~14)}

본 연구에서는 Co와 Al을 동시에 첨가시킨 자석합금을 제조, 이를 최적의 급냉속도에서 melt-spun시켜 얻은 급냉리본을 이용하여 bond자석을 제작하고, 또한 overquenched ribbon을 열간압축하여 hot-pressed자석을 제작하여 이들 리본 및 급냉자석의 자기적 성질, 미세구조, 결정구조 등을 금속조직학적으로 각각 연구 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 모합금의 조성을 Nd₁₅Fe_{69-x}B_xCo₁₆, Nd₁₅Fe_{67-x}B_xCo₁₆Al₂(x=6,7)로 정하여 고순도 Ar gas분위기하에서 진공유도용해로를 이용하여 제조하였다. 용해후의 주괴의 성분분석결과는 Table. 1과 같았다. 급냉리본은 단롤법(single roll rapid quenching method)을 이용하여 제작하였으며, 이때의 급냉속도는 Cu wheel의 표면속도로 나타내고 표면속도를 10-30m/sec로 변화시켜 냉각속도를 조절하였다.

급냉리본의 결정구조는 X-ray diffractometer로 급냉리본을 파쇄한 분말상태에서 CuK α 선을 이용하여 조사하였으며, 급냉리본의 주요상이 정방정구조인 Nd₂Fe₁₄B상인가를 확인하였다. 미세구조는 주사전자현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM)으로 조사하였고, 리본과단면에서 리본의 자유표면역, 중심부, Cu wheel에 가까운 영역의 미세구조를 세밀히 조사하였다. TEM관찰에서 thin foil은 ion milling장치를 이용하여 제작하였다.

Table. 1. Chemical composition of various master alloys. (at%)

	Nd	Fe	B	Co	Al
SAMPLE I	15.1	63.3	5.7	15.9	-
SAMPLE II	15.1	62.3	6.7	15.9	-
SAMPLE III	15.1	61.1	5.8	15.9	2.04
SAMPLE IV	15.1	60.1	6.8	15.9	2.10

자기적 성질은 먼저 60KOE의 pulsed field에서 착자시킨후 최대자장이 17KOE인 시료 진동형자력계(VSM)를 사용하여 측정하였으며, 조성에 따른 특성의 변화 그리고 동일조성에 있어서는 급냉속도와 조직의 결정입도에 따른 특성 즉, Br, iHc, 감자곡선(demagnetization curve), (BH)max등을 조사하였다.

bond자석은 자기적 성질조사에서 조사된 최적의 급냉속도에서 제작한 급냉리본을 파쇄하여 2.5wt%의 polyamide resin과 혼합한뒤, 상온에서 596MPa의 압력으로 성형하였다. 그 후 성형체를 진공중에서 석영관에 밀봉하여 140°C의 온도에서 30분간 유지시켜 resin bond 자석을 제작하였다. hot-press자석은 overquenched ribbon(Vs=32m/sec)을 파쇄하

여 그 분말을 내경 5mm의 열간성형 die에 장입한 후 Ar 가스분위기 중에서 730°C, 60MPa의 압력으로 유지시간(2-12min.)을 달리하여 제작하였다. 이와 같이 제작된 급냉자석을 압축방향에 수직하게 절단하여 연마하였으며, 연마된 시편은 압축방향에 평행한 방향으로 자화시켜 자구관찰용 특수용액(SIGMAKER, Sigma Hi-Chemical Inc.)을 사용하여 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 급냉리본의 자기특성

Fig. 1은 각 조성의 합금을 용탕분출시켜 Cu wheel의 회전속도를 변화(10-32m/sec)시켜 가며 제작한 급냉리본의 냉각속도에 따른 자기적 성질의 변화를 나타내고 있다. 많은 연구자들의 보고⁹⁾에서와 같이 급냉리본의 자기적 성질은 급냉속도(wheel velocity)에 의존하고 있으며 그림에서 볼 수 있는 바와같이 각 조성에서 최대의 보자력을 보인 급냉속도는 모두 20m/sec전후이었다. 이때의 결정립크기는 미세조직관찰에서 언급하겠지만 100nm이하의 미세한 cell형의 조직이었다. 이와같은 결정립크기는 Nd-Fe-B계 자석합금의 단자구입계크기(single domain particle size)¹⁵⁾와 비슷한 크기로서 이것이 큰 보자력을 가져올 것이 예상되며, 20m/sec의 급냉속도 전후에서 최대의 보자력을 보여준 까닭을 알 수 있게 한다. 특히, Al이 2.1at% 첨가된 시료의 경우 15KOE 이상의 높은 iHc 값을 보였다. 한편, 급냉속도가 30m/sec이상인 실험조건에서는 보자력이 현저히 감소하였다. 이와같은 결과는 급냉속도가 아주 큰 경우, 리본의 상당량이 연자성의 비정질로 되며 또는 비정질 중에 매우 미세한 Nd₂Fe₁₄B 결정립이 고립, 분산하게 되어, 이들 Nd₂Fe₁₄B상의 크기가 단자구입계크기보다 작기 때문에 자석의 고착이 약해졌기 때문이라 생각된다. 또한, 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 underquenched ribbon의 경우 보자력은 overquenched ribbon의 경우 보다 큰 값을 보이고 있다. 이는 Nd₂Fe₁₄B결정립이 최적의 결정립크기, 즉 단자구입계크기보다 커짐에 따라 자석이 결정립내에 존재하게 되어 역시 자석의 고착이 약해지기 때문이다. 또한 급냉리본의 (B·H)_{max} 값은, 최대의 보자력을 보인 20m/sec전후의 실험조건에서 Al이 첨가된 시료에서 가장 컸다. 즉, Al이 2.1at% 첨가된 리본시

료에서 iHc=15.5KOE, Br=7.8KG, (B·H)_{max}=8.5MGOE의 자기적 성질을 보였다.

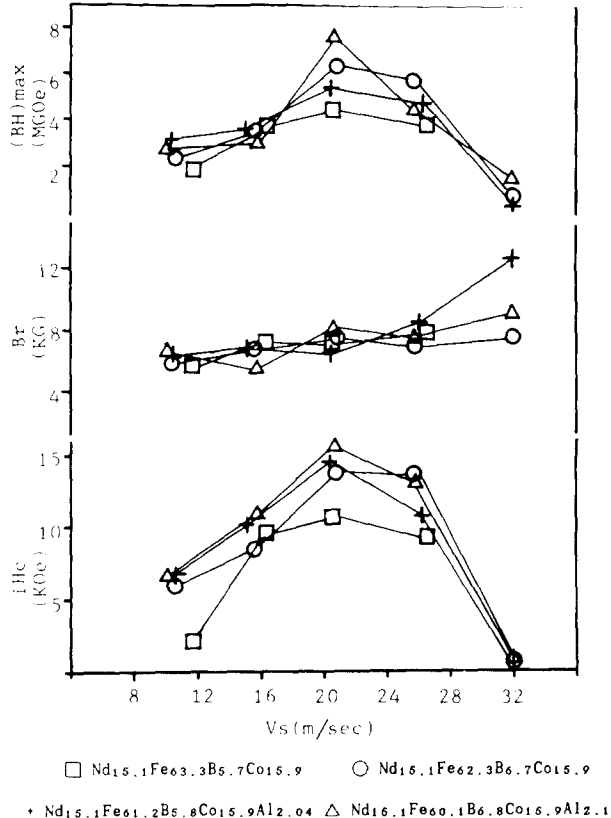


Fig. 1. Magnetic properties of melt-spun ribbons as a function of wheel velocity.

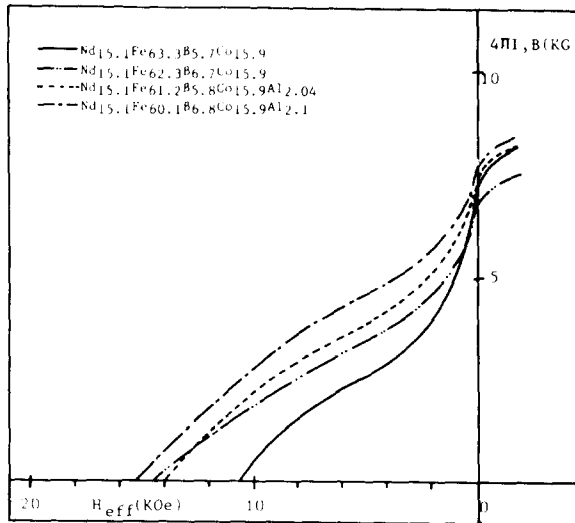


Fig. 2. Demagnetization curves of various melt-spun ribbons quenched at optimum wheel velocity after magnetized in the pulsed field of 60KOE.

Fig. 2는 각 조성에서 최적의 급냉속도, 즉 20m/s로 제작한 급냉리본의 감자곡선 (demagnetization curve)을 나타내고 있다. 그림에서 볼 수 있는 바와같이 Co만 첨가된 시료에서보다 Al이 첨가된 시료에서 특성이 보다 우수하였다. 이는 Al의 첨가가 결정조직의 미세화 혹은 Nd-Fe-B합금의 결정입계에 나타나는 제2상 또는 결합에 영향을 주며, 또한 Al이 Fe와 치환되면 anisotropy를 강화시키고, 자벽의 두께를 감소시켜 결정입계에서 자벽의 고착효과를 증대시키기 때문에 보자력이 증가하게 된다.¹⁶⁾

3-2. 급냉리본의 결정구조와 미세조직

Fig. 3은 최대의 자기적 성질을 보인 Nd_{15.1}Fe_{60.1}B_{6.8}Co_{15.9}Al_{2.1} 조성에서 최적의 급냉속도 Vs = 20.7m/sec로 제작된 급냉리본과 overquenched ribbon의 X-ray 회절실험 결과이다. XRD pattern에서 알 수 있는 바와 같이 급냉속도가 20.7m/s인 경우 리본의 결정구조는 전형적인 Nd₂Fe₁₄B상의 회절 pattern과 동일하였으며, 결정구조의 격자상수는 a = 8.8Å,

c = 12.2Å이었다. 한편 급냉속도 Vs가 20.7m/sec를 넘어 점차로 32.7m/s로 접근하여감에 따라 그림 3-(b), 3-(c)에서와 같이 회절선의 강도는 약하게 되는 경향을 보였으며, 그 이상에서는 거의 Halo pattern이 되어 시료가 거의 비정질상으로 되어감을 볼 수 있었다. 이들 결과에서 overquenched 리본에서는 앞에서 지적한 바와 같이 보자력이 떨어지는 것이다.

Fig. 4는 최적의 급냉속도로 제작한 각 리본시료의 단면을 관찰한 SEM사진이다. 각 조성의 미세조직의 변화를 보면, 최적의 자기적 성질을 보인 급냉리본의 조직은 wheel surface 영역의 미세결정과 free surface 영역의 보다 조대한 입자로 구성되어 있으며, wheel surface 영역의 미세한 조직은 앞서의 자기적 성질조사에서 언급한 바와같이 비정질상이 미세결정과 혼합된 형태로 존재하리라 생각된다. 또한 급냉속도가 30m/sec 이상의 조건에서 제작된 급냉리본의 경우 앞서 관찰하였던 wheel surface 영역의 미세결정영역이 급냉리본 전체에 걸쳐 관찰되었다. 또한 사진에서 볼 수 있는 바와같이 리본의 wheel surface 영역에서 리본의 표면으로 수직하게 성장하는 columnar 형태가 일부 관찰되었다. 이들 columnar 형태 조직은 Co만 첨가된 급냉리본에서는 거의 관찰이 되지 않았으나 Al이 첨가된 경우 급냉속도에 따라 차이는 있지만, 전반적으로 관찰할 수 있었다. 그러나, 뒤의 TEM 사진에서 볼 수 있는 바와 같이 이들 columnar 영역에서도 Nd₂Fe₁₄B상의 미세한 cell 조직을 볼 수 있었고, 미세화작용이 있는 Al이 첨가된 경우 현저하였던 것으로 보아 SEM으로는 관찰할 수 없는 미세한 결정립들의 뭉쳐진 부분이라 생각되었다.

Fig. 5와 Fig. 6은 앞서 SEM에서 관찰할 수 있었던 아주 미세한 조직의 각 부분을 TEM으로 관찰한 조직사진이다. Fig. 5는 결정입계 또는 triple junction을 관찰한 사진이다. 먼저 그림 5의 TEM 사진에서 볼 수 있는 바와 같이 결정립계에는 제2상이 존재하며, 이들은 Nd-rich 상임을 EPMA 조사로부터 확인할 수 있었다. 주지하는 바와같이 이들 Nd-rich 상을 규명한 연구¹⁷⁾는 많으나, 아직도 논의의 여지가 많으며 완전하게는 규명되지 못하고 있다.

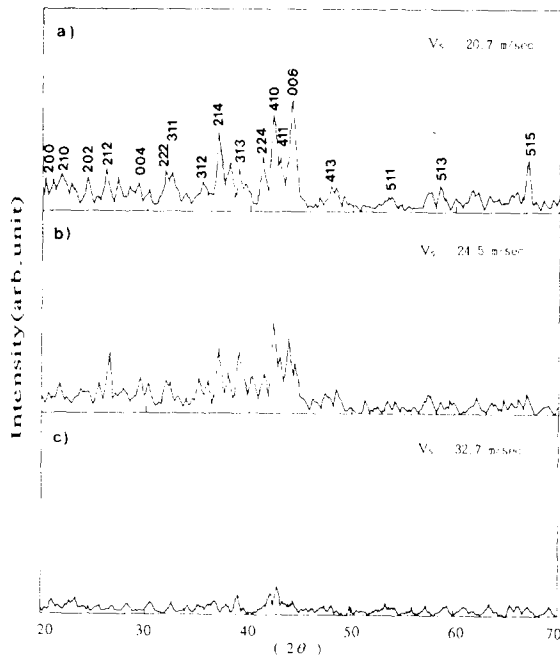


Fig. 3. XRD patterns of Nd_{15.1}Fe_{60.1}B_{6.8}Co_{15.9}Al_{2.1} melt-spun ribbons quenched at Vs = 20.7m/sec, 24.5m/sec and 32.7m/sec.

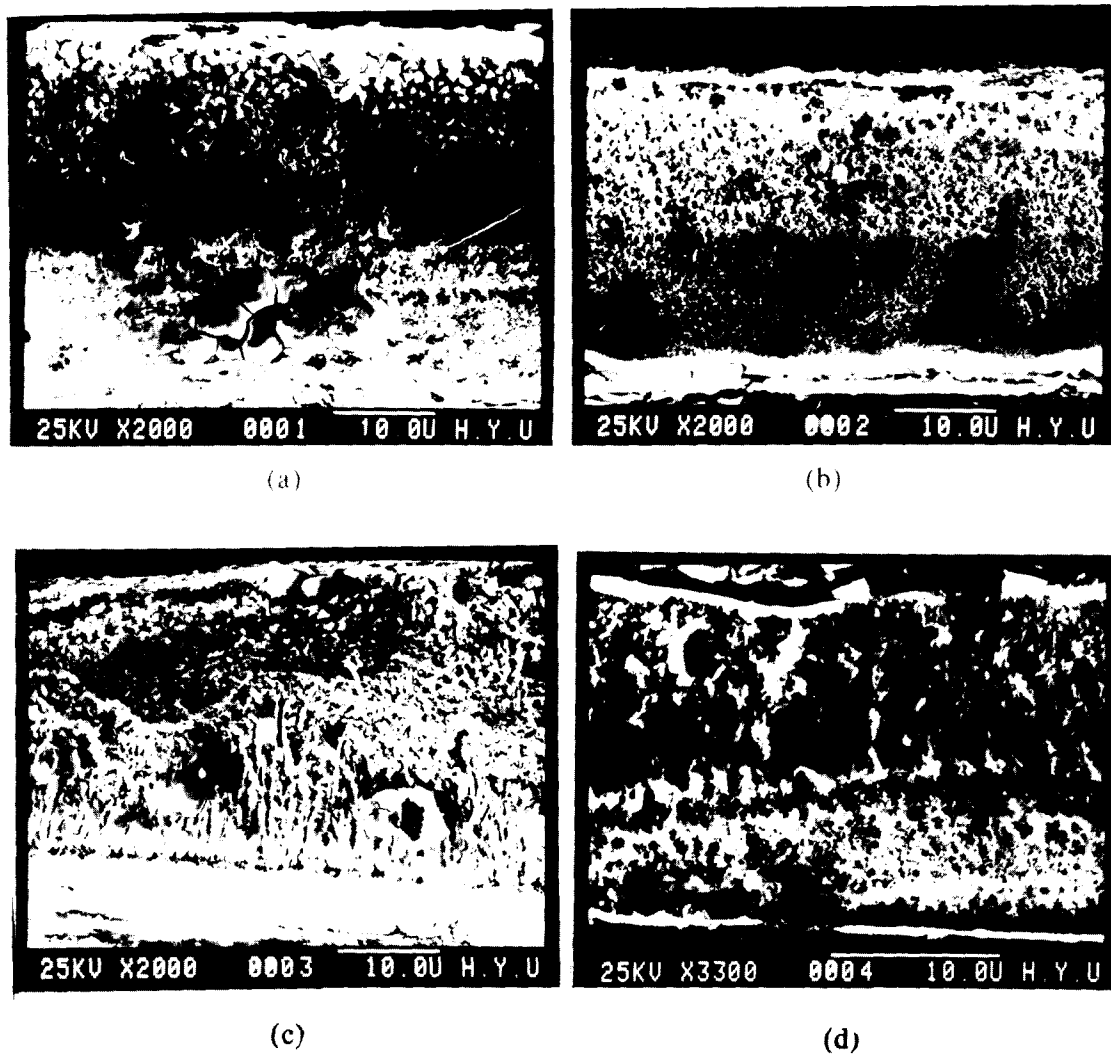
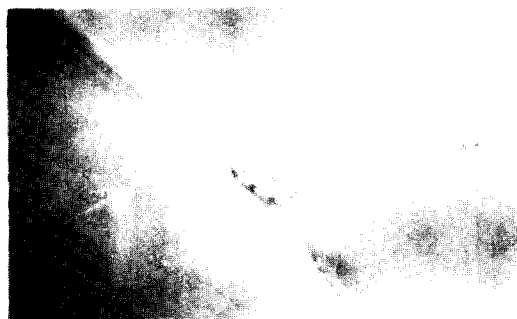


Fig. 4. SEM micrographs of (a) $Nd_{15.1}Fe_{63.3}B_{5.7}Co_{15.9}$, (b) $Nd_{15.1}Fe_{62.3}B_{6.7}Co_{15.9}$ (c) $Nd_{15.1}Fe_{61.2}B_{5.8}Co_{15.9}Al_{2.04}$, (d) $Nd_{15.1}Fe_{60.1}B_{6.8}Co_{15.9}Al_{2.1}$ melt-spun ribbons quenched at optimum wheel velocity.



$Nd_{15.1}Fe_{62.3}B_{6.7}Co_{15.9}$



$Nd_{15.1}Fe_{61.2}B_{5.8}Co_{15.9}Al_{2.04}$

Fig. 5. TEM micrographs of various melt-spun ribbons. ($\times 100,000$)

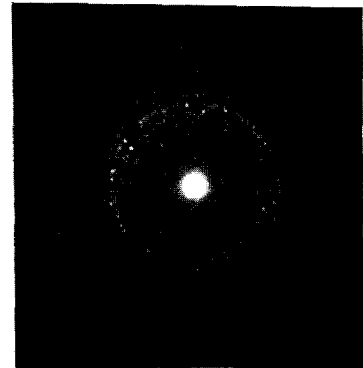
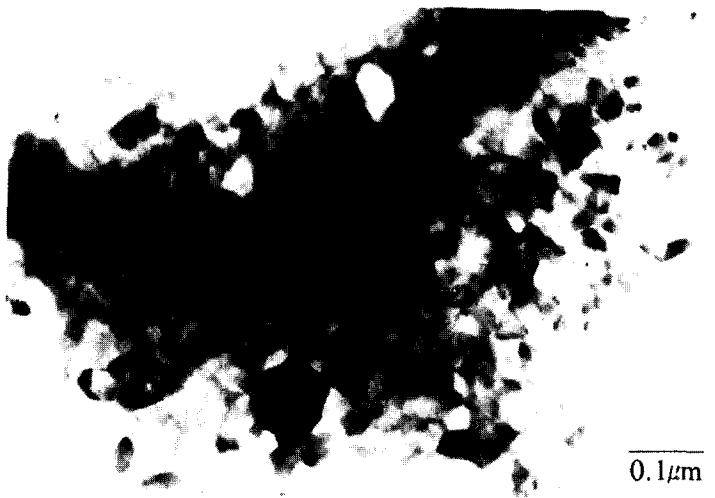
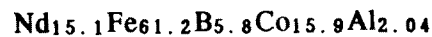
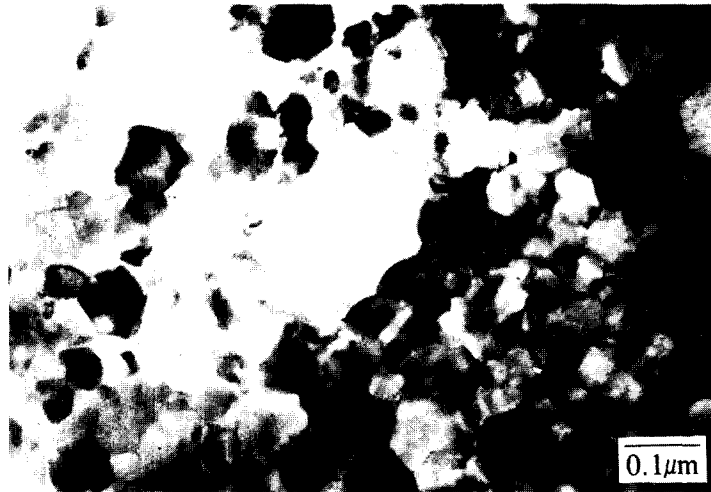


Fig. 6. TEM micrographs of Nd-Fe-B-Co-Al melt-spun ribbons and electron diffraction spot.

그러나, Croat, Mishra 등^{14,18)}에 의하면 대략 Nd : Fe의 비가 7 : 3으로 보고되고 있다. 이것에 대하여 본 실험에서는 약 5 : 3으로 관찰되었다. 다음 Triple junction에서의 조직은 그림에서와 같이 inhomogeneity한 상이 관측되었고, EPMA결과 이들은 B-rich상이었으며 분석 조성은 Nd : Fe의 비가 대략 2 : 7이었

다. 이들 상이 어떠한 것인가는 현재 계속 연구중에 있으나, 서명한 Nd-Fe-B ribbon에서 새로운 입상(예를 들어 $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_4\text{B}_4$)이 관찰되었다는 Mishra의 보고¹⁹⁾에서 지적된 것과 유사한 것이 아닌가 생각된다.

Fig. 6은 시료표면을 TEM사진으로 관찰한 사진으로, SEM사진에서 예상한 바와같이 아

주 미세한 cell형의 조직을 볼 수 있으며 random한 방위를 갖는 미세한 Nd₂Fe₁₄B 결정립들이 입계의 얇은 막의 제2상으로 둘러싸여져 있는 것을 명료하게 볼 수 있다. Nd₂Fe₁₄B 결정립의 크기는 80~100nm로 단자구입경 (single domain particle size)에 가까왔으며, 입계층은 앞에서 지적한 바와 같이 본 실험에서는 Nd-rich상으로 확인되었다. 현재 Nd-Fe-B계 박대자석에서의 보자력이론은 Pinkerton²⁰⁾ 등에 의하여 지적된 바와 같이 Nd₂Fe₁₄B입자의 둘레를 비정질상이 둘러싸은 고착 기구로서 설명하고 있다. 본 실험에서도 앞서의 XRD와 미세조직 관찰에서 wheel속도 20m/sec의 전후에서는 미세조직이 비정질과 미세한 Nd₂Fe₁₄B결정이 중첩하고 있으며, EPMA에서 입계상 Nd-rich 상이었음을 고려할때 Fig 1의 최대보자력은 자벽 이동의 고착(pinning)으로 설명할 수 있다고 본다. 그리고 underquenched 리본과 overquenched 리본에 있어서는 Nd₂Fe₁₄B결정립이 전자에 있어서는 mutidomain이 되고 후자에 있어서는 단자구 크기보다 작게되어 자벽의 고착이 약하여지기 때문에 보자력이 감소하였다고 본다.

3-3. Bond자석 및 hot-press자석의 자기 특성

앞서의 각 조성에서 최적의 급냉속도로 제작한 급냉리본을 사용하여 제작한 bond자석의 감자곡선을 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 bond자석의 감자곡선은 각 조성에서 급냉리본의 감자곡선과는 달리 전반적으로 떨어짐을 알 수 있다. 또한, 그림에는 나타내지 않았으나 압축방향과 수직하게 착자시켜 측정한 결과 자기적 성질의 차이는 없었고, 이로 미루어 bond자석은 등방성임을 알 수 있었다. 또한 Table. 2에 나타낸 바

Table. 2. Magnetic properties of the Bonded Magnets.

COMPOSITION	Br (kG)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)
Nd _{15.1} Fe _{63.3} B _{5.7} Co _{15.9}	4.3	7.0	2.5
Nd _{15.1} Fe _{62.3} B _{6.7} Co _{15.9}	4.2	9.8	2.7
Nd _{15.1} Fe _{61.2} B _{5.8} Co _{15.9} Al _{2.04}	4.1	6.3	2.3
Nd _{15.1} Fe _{60.1} B _{6.8} Co _{15.9} Al _{2.1}	4.4	10.2	3.3

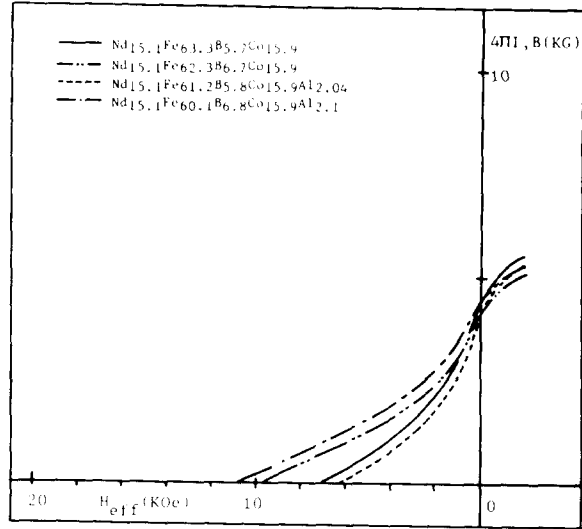


Fig. 7. Demagnetization curves of various Bonded Magnets after magnetized in the pulsed field of 60kOe.

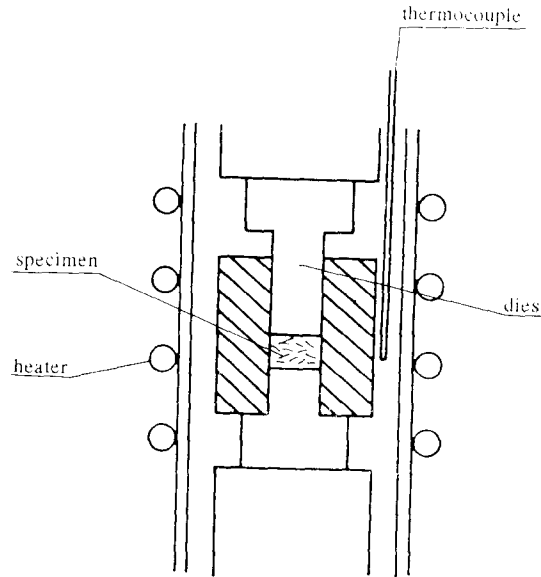


Fig. 8. Schematic representation of experimental apparatus.

와 같이 각 조성에서 bond자석의 자기적 성질은 큰 차이가 없었지만, Al이 2.1at% 첨가된 시료에서 iHc=10.2kOe, Br=4.4KG, (BH)max=3.3MGOe의 보다 우수한 자기적 성질을 보였다. 한편 bond자석의 밀도는 이론밀도의 약 85% 정도이었다.

Fig. 8은 hot-press를 행하기 위한 열간성형

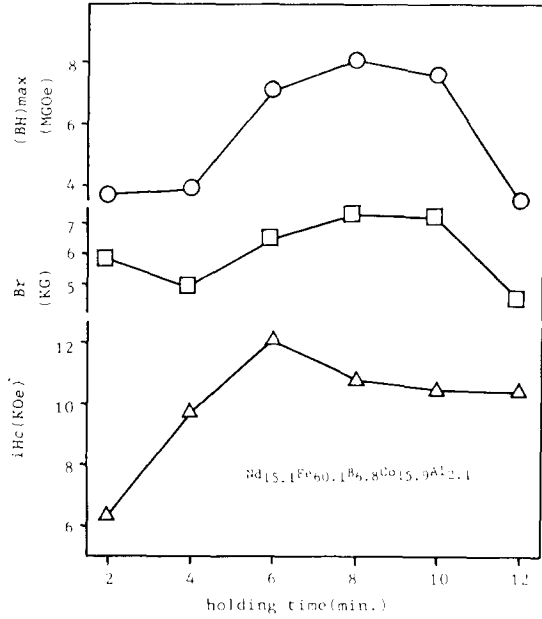
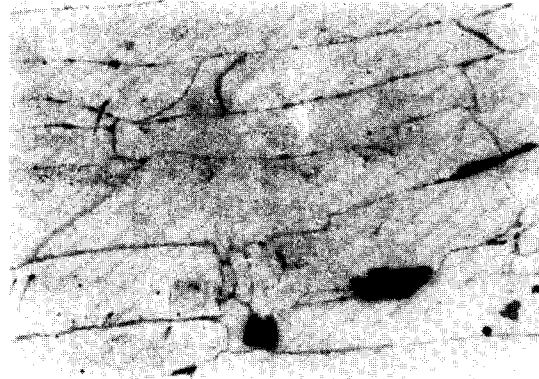


Fig. 9. Magnetic properties of hot-pressed magnets as a function of holding time.



- Bonded Magnet -



- Hot-pressed Magnet -

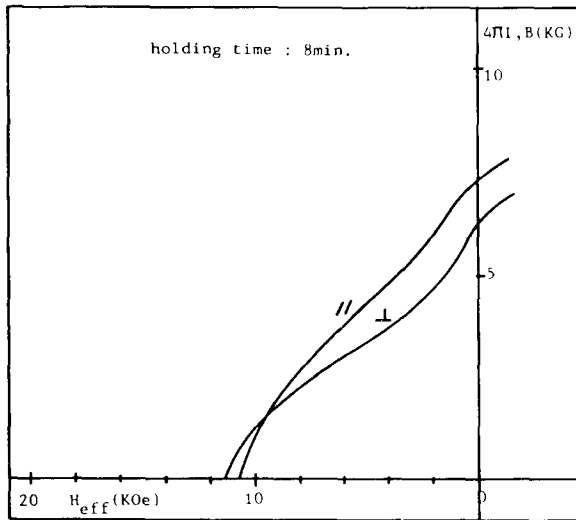


Fig. 10. Demagnetization curves of $Nd_{15.1}Fe_{60.1}B_{6.8}Co_{15.9}Al_{2.1}$ Hot-pressed Magnets after magnetized in the pulsed field of 60KOe.

die를 나타내었다. 이와같은 성형 die에 ribbon fragment를 장입하여 730°C의 온도에서 60MPa의 압력으로 유지시간(2-12min.)을

Fig. 11. Optical micrographs of ribbon shape in the Bonded and Hot-pressed Magnet.

달리하여 hot-press 자석을 제작하였다. Fig. 9는 Al이 2.1at% 첨가된 조성에서 hot-press 자석의 감자곡선을 유지시간에 대하여 측정, 조사한 결과들이다. 그림과 같이 hot-press시킴으로써 자석의 특성은 크게 향상되었으며, 유지시간이 8분일 경우 자기적 성질은 $iH_c = 10.8KOe$, $Br = 7.3KG$, $(BH)_{max} = 8.0MGoe$ 로 가장 우수하였다. 그리고, Fig. 10과 같이 압축방향에 수직하게 착자하여 측정할 경우가 평행하게 착자하여 측정하였을때보다 다소 증가한 자기적 성질을 보였다. 이는 hot-press에 의한 결정립의 성장, 결정립의 회전에 기인하

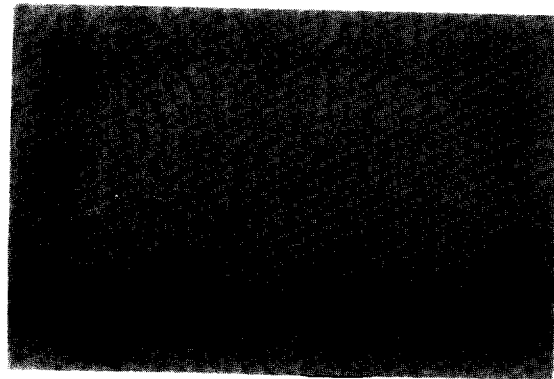
여 자화용이축인 C축이 어느정도 배향화된 결과라 본다.

Fig. 11은 bond자석, hot-press자석에서 급냉리본의 형태를 보여주는 사진이다. 사진에서와 같이 bond자석에서는 조직의 치밀화가 적고, 많은 void를 볼 수 있는 반면, hot-press 자석에서는 급냉리본들이 hot-press시 압축방향에 수직한 방향으로 변형을 일으키고, 급냉리본의 두께감소가 일어나는 한편 급냉리본이 bond자석에서보다 치밀하게 결합됨을 볼 수 있다. 이로 인하여 잔류자화도 크게 향상되었다. 또한 유지시간이 증가함에 따라 급냉자석의 밀도는 증가하였으며, 이론 밀도의 95%이상의 밀도를 보였다.

3-4. Bond자석 및 hot-press자석의 자구구조

Fig. 12는 위와 같은 자기특성을 갖는 bond 자석과 hot-press자석의 자구구조를 Bitter 방법으로 관찰한 사진이다. 사진에서 볼 수 있는 바와같이 대부분이 미세한 maze pattern이었다. 앞서의 결정구조조사에서 밝힌 것과 같이 $Nd_2Fe_{14}B$ 상은 정방정구조를 가지고 있으며 자화용이축은 c축과 평행하게 된다. 또한 $Nd_2Fe_{14}B$ 결정의 결정자기이방성상수 (magnetocrystalline anisotropy constant) K 는 아주 크다. 따라서 그 자구구조는 Co와 같이 flux closure domain이 없는 180° 자벽이, 자화용이축에 평행하게 배열한 상태를 이루며 결정표면이 c축에 수직일때 Fig. 12와 같은 maze pattern을 이루는 것이다. 그러나, 본 실험의 경우 그림에서 볼 수 있는 바와같이 bond자석과 hot-press자석에서는 maze pattern의 모양이 다소 상이하였다. 즉, bond 자석에서는 자구폭이 큰 maze pattern이었고, hot-press자석에서는 자구폭이 작았다. 이러한 자구구조의 차이를 앞서의 자기특성과 관계시키면 다음과 같이 설명할 수 있다고 본다. 즉, melt-spun 리본으로 되는 bond자석 및 hot-press자석은 어느쪽도 그들의 자기특성, 즉 보자력(iHc)은 단자구 이론으로서 설명되어야 한다. 그리고, 단자구를 갖는 미세입자로 되는 자석의 보자력은 미세입자의 크기에 의존하며 입자크기가 커짐에 따라 최대치를 넘어 다소 감소²¹⁾하게 된다. 본 실험에서의 bond자석은 급냉속도가 optimum wheel 속도에서 얻은 리본으로 만들어졌으며, hot-press 자석은

overquenched wheel 속도로 얻은 리본으로 만들어졌다. hot-press자석에서의 보자력이 큰 것은 앞서의 자구구조에서 볼 수 있는 바와같이 domain width가 작은, 환언하여 $Nd_2Fe_{14}B$ 입자가 작아 단자구크기의 임계치에 보다 접근했기 때문이며, bond자석에서 보자력이 다소 떨어지는 것은 그 결정립이 임계치보다 다소 컸기 때문이라 생각한다. 또한, Al이 첨가된 자석에서 보자력이 보다 커진 것은 전술한 바와같이 Al의 첨가로 결정자기 이방성이 보다 커졌기 때문이다.



- Bonded Magnet -



- Hot-pressed Magnet -

Fig. 12. Optical micrographs of the domain structure of Bonded and Hot-pressed Magnet. ($\times 500$)

4. 결 론

(1) Nd-Fe-B계 자석합금에 Co와 Al을 첨가한 Nd-Fe-B-Co 및 Nd-Fe-B-Co-Al계 합

금주괴와 급냉리본의 결정구조는 정방정구조 이었고, 주상은 $Nd_2Fe_{14}B$ 상이었다.

(2) 급냉리본의 미세구조는 Nd-rich의 비정질로 되는 얇은 입계상이 미세한 $Nd_2Fe_{14}B$ 결정립들을 둘러싸는 cell형 구조이었고, 결정립 크기는 100nm이하이었다.

(3) 각 조성에서 급냉속도(wheel surface velocity)가 20m/sec전후일때 우수한 자기적 성질을 보였으며, Al이 2.1at% 첨가된 시료에서 $(BH)_{max}=8.5MGoe$ 로 최대의 자기적 성질을 보였다. 한편 최대의 자기적 성질을 보인 급냉리본을 사용하여 제작한 bonded자석은 $iH_c=10.2KOe$, $Br=4.4KG$, $(BH)_{max}=3.3MGoe$ 의 자기적 성질을 보였다.

(4) 60MPa의 압력으로 730°C에서 압축한 hot-press자석은 2.1at%첨가된 조성에서 $iH_c=10.8KOe$, $Br=7.3KG$, $(BH)_{max}=8.0MGoe$ 로 bond자석보다 현저히 증가한 자기적 성질을 가졌다. 이것은 hot-press으로 조적이 치밀화되고 overquenched리본의 사용으로 미세조직의 결정립이 단자구 입계크기에 보다 접근하였기 때문이다.

(5) 자구구조는 미세한 maze domain으로 구성되었으며, bond자석에 비하여 hot-press자석에서 자구폭이 보다 작았다.

후 기

본 연구는 한국과학재단의 연구비로 이루어진 연구결과중의 일부이며 이에 감사드립니다.

5. 참고 문헌

1. M. Sagawa, S. Fujimura and N. Togata : J. Appl. Phys., 55(1984) 2083
2. M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, and Y. matsuura : IEEE Trans. Magn. MAG-20, (1984) 1584
3. J.J. Croat, J.F. Herbst and R.W. Lee : J. Appl., 55 (1984) 2078
4. J.F. Herbst, J.J. Croat, and F.E. Pinkerton : Phs. Rev. B29, (1984) 4176
5. Y. Matsuura, S. Hirose, H. Yamamoto, S. Fujimura and M. Sagawa : Appl. Phys. Lett., 46 (1985) 308
6. C.D. Fuerst and J.F. Herbst : J. Appl. Phys., 63 (1988) 3324
7. T. Mizoguchi, I. Sakai, H. nia and K. Inomata : IEEE Trans. Magn. MAG-23, (1987) 2281
8. K. Yajima, H. Nakamura, O. Kohmoto and T. Yoneyama : J. Appl. phys., 64 (1988) 5528
9. H. Yamamoto, M.Nagakura, Y. Ozawa, and T. Katsuno : Paper NO. 18PO215 at the 10th International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Kyoto, Japan 16-19 May, 1989
10. S.Z. Zhou, C.Guo, kand Q.hu : J. Appl. Phys., 63 (1988) 3327
11. D.R. Grauder, M.H. Froning, and R.J. White : J. Appl. Phys., 63 (1988) 3522
12. R.W. Lee : Appl. Phys. Lett., 46 (1985) 791
13. R.W. Lee, E.G. Brewer, and N.A. Schaffel : IEEE Trans. Magn. MAG-21, (1985) 1958
14. R.K. Mishra : J. Appl. Phys., 62 (1987) 967
15. J.D. Livingston : J. Appl. Phys., 57 (1985) 4137
16. Ying Chang Yang and W.J. James : IEEE Trans. Magn. MAG-22, (1986) 757
17. Lin Li, D.E.Luzzi and C.D. Graham, Jr. : J. Appl. Phys., 70 (1991) 6459
18. L.J. Eshelman, K.A.Young, V. Panchanathan and J.J. Croat : J. Appl. Phys., 64 (1988) 5293
19. R.K. Mishra : J. Appl. Phys., 64 (1988) 5562.
20. F.E. Pinkerton : J.Appl. Phys., 63 (1988) 5427
21. B.D. Culity : Intro. to Magnetic Materials, (1972) 386