

고잔류자화 α -Fe 기 Nd-Fe-B 초미세결정립 합금의 자기특성

조용수 · 김윤배 · 박우식 · 김창석

한국표준과학연구원

대전광역시 유성구 도룡동 1, 305-606

김택기

충남대학교 공과대학 금속공학과

대전광역시 유성구 궁동 220, 305-764

(1995년 1월 10일 받음, 1995년 2월 15일 최종수정본 받음)

α -Fe를 주상으로 하는 새로운 Nd-Fe-B계 합금을 개발하기 위하여 Nd 함유량을 4at.%로 고정시킨 Nd-Fe-B 초미세결정립합금의 제조 및 자기특성이 조사되었다. 급속응고법으로 제조된 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{85.5}\text{B}_{10.5}$ 비정질합금은 결정화하여 α -Fe 기지상에 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 이 형성되나 자기특성 $\{H_c = 95.5\text{ kA/m (1.2 kOe)}, Br = 1.2\text{ T}\}$ 은 열화된다. Nb 및 Cu를 첨가한 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{82}\text{B}_{10}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 합금은 α -Fe 결정립미세화($< 30\text{ nm}$)로 보자력이 $207\text{ kA/m (2.6 kOe)}$ 로 증가하나 잔류자화는 개선되지 않았다. 이 합금조성에 8at.% Co 첨가는 결정립을 더욱 미세화시키며 자기특성을 개선시킨다. 최적열처리조건에서 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{74}\text{Co}_8\text{B}_{10}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 합금의 잔류자화, 보자력 및 최대에너지적이 각각 1.34 T, $219\text{ kA/m (2.75 kOe)}$ 및 95.5 kJ/m^3 (12 MGOe)이다.

I. 서 론

최근, 급속응고법을 이용하여 비정질상으로 제작한 후 결정화시켜 제조되는 4~5at.% Nd-18at% B-Fe 합금은 높은 잔류자화와 더불어 화학적 안정성 및 경제성이 우수한 것으로 보고되고 있다[1~3]. 이합금은 Fe_3B 연자성상과 약 10% 부피분율의 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 경자성상으로 구성된 초미세결정립($< 30\text{ nm}$)구조이며, 연. 경자성상 사이의 exchange coupling에 의하여 고잔류자화를 나타내는 것으로 보고되고 있다[4]. 본 연구에서는 Fe_3B 보다 포화자화가 큰 α -Fe를 주상으로 하는 새로운 Nd-Fe-B 자성재료의 제조가능성 및 자기특성에 관하여 조사되었다. 이를 위하여 기존에 개발된 $(\text{Fe}_3\text{B})-(\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B})$ 상의 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{77.5}\text{B}_{18.5}$ 합금[4]에서 B를 감소시키고 Fe 함유량을 증가시킨 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{85.5}\text{B}_{10.5}$ 합금을 급속응고법으로 제조하였다. 또한, α -Fe의 결정립미세화에 의한 자기특성 개선을 조사하기 위하여 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{82}\text{B}_{10}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 및 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{74}\text{Co}_8\text{B}_{10}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 합금을 제조하여 자기특성을 조사하였다.

II. 실험방법

아크로를 이용하여 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{85.5}\text{B}_{10.5}$, $\text{Nd}_4\text{Fe}_{82}\text{B}_{10}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 및 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{74}\text{Co}_8\text{B}_{10}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 모합금을 제조한 후, 단률 급속응고장치를 이용하여 리본형상의 비정질시료를

제조하였다. 제조된 비정질합금을 약 1×10^{-5} Torr의 진공하에서 밀봉한 후 620°C 에서 720°C 까지 20°C 간격으로 10분간 열처리를 행하였다. 자기특성은 펄스자석을 이용하여 약 8T에서 자화시킨후, 진동시편마그네토미터(VSM, LDJ model 9600)를 이용하여 5kOe의 자장하에서 측정하였다. 열자화곡선(thermomagnetization curve)은 약 1×10^{-5} Torr의 진공하에서 상온부터 550°C 까지 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 진동시편마그네토미터를 이용하여 측정하였다. 미세조직 및 상분석은 투과전자현미경(TEM) 및 X-선회절장치를 이용하였다.

III. 결과 및 고찰

R. Hasegawa[5]는 Fe-B계 비정질합금에서 초기 결정상의 Fe_3B 분율이 B의 함유량에 의해서 결정됨을 보고하였다. 이에 의하면 약 13at.% 이하의 경우 초기 결정상으로 Fe_3B 가 형성되지 않는다. 이를 이용하여 기존의 저 Nd 함유 Nd-Fe-B 합금의 Fe_3B 연자성상을 자기특성이 우수한 α -Fe로 변화시킨 Nd-Fe-B 자성재료를 개발하기 위하여, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 의 조성비를 제외한 Fe, B의 함유량을 88:12로 설계한 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{85.5}\text{B}_{10.5}$ 합금을 비정질상으로 제조한 후 열처리하여 구조분석 및 자기특성을 조사한 결과, α -Fe와 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 만이 형성되나 자기특성이 열화됨을 보고하였다[6]. Fig. 1은 $\text{Nd}_4\text{Fe}_{85.5}\text{B}_{10.5}$ 합금의 자기특성을 개선하기 위하여 Nb, Cu와 Nb,

Cu, Co를 첨가한 $Nd_4Fe_{82}B_{10}Nb_3Cu_1$ 및 $Nd_4Fe_{74}Co_8B_{10}Nb_3Cu_1$ 합금의 열처리온도에 따른 보자력의 변화를 나타낸 결과이다.

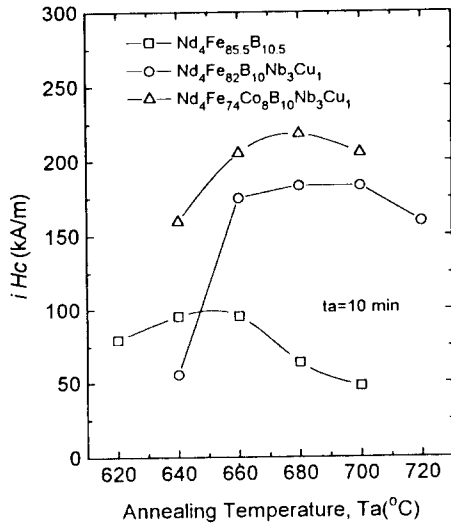


Fig. 1. Variations of the coercivities of $Nd_4Fe_{85.5}B_{10.5}$, $Nd_4Fe_{82}B_{10}Nb_3Cu_1$, and $Nd_4Fe_{74}Co_8B_{10}Nb_3Cu_1$ melt-spun alloys as a function of annealing temperature.

Fig. 1에서 $Nd_4Fe_{82}B_{10}Nb_3Cu_1$ 합금의 보자력은 680 °C, 10분 열처리 조건에서 207 kA/m (2.6 kOe)로 $Nd_4Fe_{85.5}B_{10.5}$ 합금의 보자력 보다 2배 이상 증가한다. 이와같은 결과는 Y. Yoshizawa[7]에 의하여 FeSiB NbCu 합금에서 보고된 바와같이 Nb 및 Cu의 첨가가 2차결정화에 의하여 $Nd_2Fe_{14}B$ 이 형성되는[4] 온도까지 α -Fe의 결정립도를 억제시키기 때문으로 사료된다. 한편, $Nd_4Fe_{82}B_{10}Nb_3Cu_1$ 합금에 Co의 첨가는 보자력을 더욱개선시켜 최적열처리 조건에서 219 kA/m (2.75 kOe)를 나타낸다. 이와같은 Co 첨가효과를 조사하기 위하여 최적 열처리조건에서의 미세조직을 TEM으로 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 Co의 첨가는 $Nd_4Fe_{82}B_{10}Nb_3Cu_1$ 합금의 결정립도를 평균 20 nm 이하로 더욱 감소시킴을 알 수 있다. 따라서 Fig. 1의 결과에서 Co 첨가에 의한 보자력의 개선은 결정립도의 감소에 의한 것으로 사료된다. Fig. 3은 잔류자화 및 각형성을 조사하기 위해서 측정된 $Nd_4Fe_{85.5}B_{10.5}$, $Nd_4Fe_{82}B_{10}Nb_3Cu_1$ 및 $Nd_4Fe_{74}Co_8B_{10}Nb_3Cu_1$ 합금의 최적 열처리조건에서의 감자곡선을 나타낸 것이다.

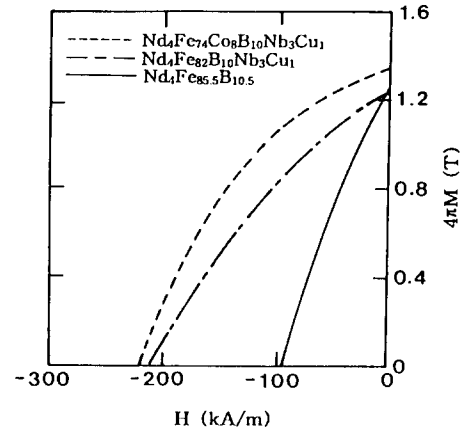


Fig. 2. TEM bright field micrographs of optimally annealed (a) $Nd_4Fe_{82}B_{10}Nb_3Cu_1$ and (b) $Nd_4Fe_{74}Co_8B_{10}Nb_3Cu_1$ melt-spun alloys.

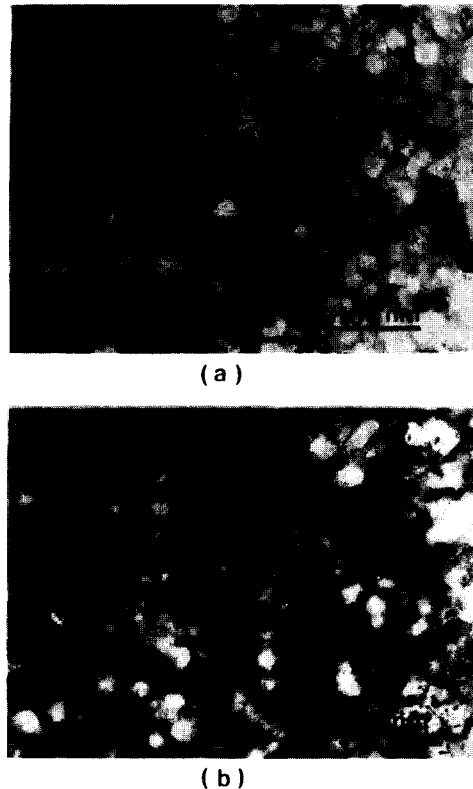


Fig. 3. The demagnetization curves of optimally annealed $Nd_4Fe_{85.5}B_{10.5}$, $Nd_4Fe_{82}B_{10}Nb_3Cu_1$, and $Nd_4Fe_{74}Co_8B_{10}Nb_3Cu_1$ melt-spun alloys.

Fig. 3에서 Nb, Cu만이 첨가된 $Nd_4Fe_{82}B_{10}Nb_3Cu_1$ 합금의 경우 보자력은 개선되었으나, 잔류자화 및 각형성은 개선되지 않았음을 보여준다. 그러나 Co의 첨가는 보자력의 증가와 더불어 각형성의 증가와 잔류자화의 개선이 나타난다.

이와같은 결과는 Fig. 2에서와 같이 결정립도의 감소 효과와 함께 Co의 치환이 포화자화를 증가시켰기 때문으로 사료된다. 따라서 $Nd_4Fe_{82}B_{10}Nb_3Cu_1$ 합금에 치환된 Co의 거동의 조사는 자기특성 개선 결과를 규명하는데 중요할 것으로 판단된다. Fig. 4는 치환된 Co의 거동을 조사하기 위하여 최적열처리조건에서의 $Nd_4Fe_{82}B_{10}Nb_3Cu_1$ 및 $Nd_4Fe_{74}Co_8B_{10}Nb_3Cu_1$ 합금에 대한 열자화곡선을 측정한 결과이다.

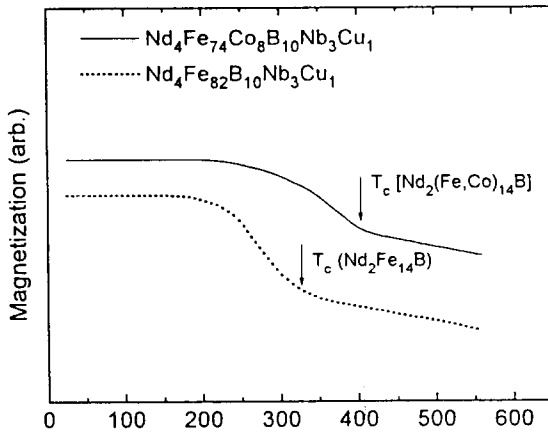


Fig. 4. The thermomagnetization curves of optimally annealed $Nd_4Fe_{82}B_{10}Nb_3Cu_1$ and $Nd_4Fe_{74}Co_8B_{10}Nb_3Cu_1$ melt-spun alloys.

Fig. 4에서 $Nd_4Fe_{82}B_{10}Nb_3Cu_1$ 합금의 경우 325°C에서 열자화곡선의 1차 변화가 나타나며, 이는 $Nd_2Fe_{14}B$ 의 Curie 온도임을 예상할 수 있다. 그러나 $Nd_4Fe_{74}Co_8B_{10}Nb_3Cu_1$ 합금에서는 415°C에서 열자화곡선의 1차 변화가 나타난다. 이는 치환된 Co가 α -Fe 연자성 기지상 뿐만아니라, $Nd_2Fe_{14}B$ 의 경자성상에도 치환되어 $Nd_2(Fe, Co)_{14}B$ 를 형성하므로써 Curie 온도를 증가시키는 것으로 사료된다. 이와같은 Co의 치환은 연. 경자성상에서 최대포화자화를 나타내는 Fe-Co 조성을 유지하므로써 $Nd_4Fe_{74}Co_8B_{10}Nb_3Cu_1$ 합금의 포화자화를 증가시켜 잔류자화를 증가시키는 것으로 판단된다. Fig. 5는 최적열처리조건에서의 $Nd_4Fe_{74}Co_8B_{10}Nb_3Cu_1$ 합금에 대한 x-선회절분석 결과이다. Fig. 5에는 대표적인 $(Fe_3B) - (Nd_2Fe_{14}B)$ 형인 $Nd_4Fe_{8.5}B_{18.5}$ 합금의 분석 결과

도 함께 나타내었다.

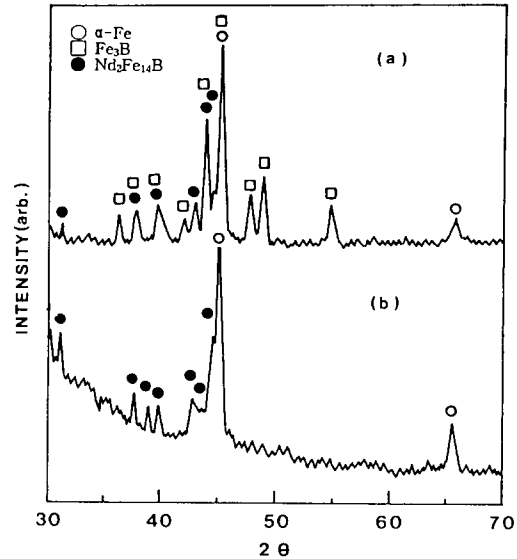


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of (a) $Nd_4Fe_{78.5}B_{18.5}$ and (b) $Nd_4Fe_{74}Co_8B_{10}Nb_3Cu_1$ melt-spun alloys annealed under optimum condition.

Fig. 5에서 $Nd_4Fe_{8.5}B_{18.5}$ 합금의 경우 보고된 바와 같이 주상인 Fe_3B 및 소량의 α -Fe 연자성상과 경자성상인 $Nd_2Fe_{14}B$ 이 나타난다[4]. 그러나 $Nd_4Fe_{74}Co_8B_{10}Nb_3Cu_1$ 합금의 경우 주상인 α -Fe(Co) 연자성상과 $Nd_2(Fe, Co)_{14}B$ 경자성상 만이 나타난다. 이와같은 결과로부터 본 연구에서 개발된 합금은 $(\alpha-Fe) - (Nd_2Fe_{14}B)$ 형으로써 기존에 개발된 $(Fe_3B) - (Nd_2Fe_{14}B)$ 형과는 다른 상구성을 하고 있는 새로운 저 Nd 함유 Nd-Fe-B 합금임을 알 수 있다.

IV. 결 론

최근 개발된 저Nd함유 Nd-Fe-B 합금의 Fe_3B 연자성기지를 포화자화가 높은 α -Fe로 변환시킨 $(\alpha - (Nd_2Fe_{14}B))$ 형 합금의 제조 및 자기특성을 조사하였다. α -Fe 연자성 기지상 및 $Nd_2Fe_{14}B$ 경자성상으로 구성되어 있으나 자기특성이 열화된 $Nd_4Fe_{85.5}B_{10.5}$ 합금을 개선하기 위하여 Nb 및 Cu를 첨가한 $Nd_4Fe_{82}B_{10}Nb_3Cu_1$ 합금은 α -Fe 연자성기지의 결정립미세화로 인하여 보자력은 증가하나 잔류자화는 개선되지 않는다. 이합금에 Co를 치환하여 제조된 $Nd_4Fe_{74}Co_8B_{10}Nb_3Cu_1$ 합금은 결정립미세화에 의한 보자력 증가 뿐만아니라,

연. 경자성상에서의 Co 치환효과에 의하여 잔류자화, Curie 온도 및 최대에너지적이 각각 1.34 T, 415 °C, 95.5 kJ/m³로 개선된 새로운 자성재료이다. 이는 기존에 개발된 (Fe₃B)-(Nd₂Fe₁₄B)형 저Nd 함유 Nd-Fe-B 합금보다 우수한 Nd-Fe-B 합금이다.

참고 문헌

- [1] R. Coehoorn, D. B. de Mooji and C. de Waard, J. of Magn. and Magn. Mater., **80**, 101(1989).
- [2] R. Coehoorn and C. de Waard, J. of Magn. and Magn. Mater., **83**, 228(1990).
- [3] W. Coene, F. Hakkens, R. Coehoorn, D. B. de Mooji and C. de Waard, J. of Magn. and Magn. Mater., **96**, 189(1991).
- [4] E. F. Kneller and R. Hawig IEEE Trans. on Mag., **27**, 3588(1991).
- [5] R. Hasegawa and R. Ray, J. Appl. Phys., **49**, 4174(1978).
- [6] 조용수, 김윤배, 박우식, 김희태, 김창석, 김택기, 한국자기학회지, **4**(2), 122(1994).
- [7] Y. Yoshizawa, S. Oguma, and K. Yamauchi, J. Appl. Phys., **64**, 6044(1988).

Magnetic Properties of α -Fe Based Nd-Fe-B Nanocrystalline with High Remanence

Y. S. Cho, Y. B. Kim, W. S. Park and C. S. Kim

Korea Research Institute of Standards and Science

P. O. Box 3, Taedok Science Town, Taejon 305-606

T. K. Kim

Department of Metallurgical Engineering,

Chungnam National University, Taejon 302-764

(Received 10 January 1995, in final form 15 February 1996)

The effects of Nb and Cu additives as well as substitutional Co into Nd₄Fe_{85.5}B_{10.5} melt-spun alloy were studied aiming for finding a α -Fe based Nd-Fe-B composite alloys with high energy product. The addition of Nb and Cu to Nd₄Fe_{85.5}B_{10.5} decreased the average grain size and increased the coercivity up to 207 kA/m (2.6 kOe). Furthermore, the substitution of Co for Fe in Nd₄Fe₈₂B₁₀Nb₃Cu₁ alloy resulted in the decrease of the average grain size (< 20nm) and improved the hard magnetic properties. The remanence, coercivity and energy product of optimally annealed Nd₄Fe₇₄Co₈B₁₀Nb₃Cu₁ alloy were 1.345, 219 kA/m (2.75 kOe) and 95.5 kJ/m³ (12 MGoe), respectively.