

Nd-Fe-B계 급냉리본의 산화거동과 자기적 특성

조범래 · 김진구 · 송진태 · 강기원*

한양대학교 공과대학 재료공학과

*한국원자력연구소

Oxidation Behavior and Magnetic Properties of Nd-Fe-B Based Melt-Spun Ribbons

B. R. CHO, J. K. KIM, J. T. SONG and K. W. KANG*

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

*Korea Atomic Energy Research Institute, Tae-Jeon, Korea

초 록 Nd-(Fe, Co)-B합금에 Ni, Al, Ti등을 복합치환하여 그에 따른 산화거동과 자기적 성질의 변화를 조사하였다. 이들 리본의 산화거동은 parabolic한 거동을 나타내고 있으며, Ni첨가시 매우 낮은 산화량을 나타내었다. 또한 산화된 리본은 Nd-rich상의 우선적 산화에 의해 표면에 요철이 관찰되었으며 Ni첨가시 그러한 요철은 많이 줄어들었다. 표면의 산화층은 Nd산화물이었고 이는 입계에 있는 Nd-rich상이 산화되고 이것이 확산 통로로 작용하였다고 생각된다. 산화가 진행됨에 따라 입계상에 의한 domain wall pinning이 약해져 자기특성이 저하하였다. 그러나 Ni첨가시 이러한 산화거동이 크게 억제되었으며 Ni의 첨가는 Nd-rich상의 산화저항성을 증가시킴으로써 리본의 산화를 억제해 자기특성의 저하를 억제하였다.

Abstract The oxidation behaviors and the magnetic properties of Nd-(Fe, Co)-B melt-spun ribbons with Al, Ti and Ni addition were studied. The oxidation of these ribbons showed the parabolic behavior and the amount of oxidation decreased greatly with Ni addition. In oxidized melt-spun ribbons, many irregularities of surface and the oxide layer of surface were observed. They were associated with Nd-oxides. It was considered that the Nd-rich phase at grain boundaries was oxidized preferentially and acted as the diffusion path. As oxidation proceeds, the magnetic properties were degraded. They may be due to the weakening of the domain wall pinning of grain boundary phase. However, as Ni was added, the oxidation resistance of grain boundary phase, that is Nd-rich phase was improved and the oxidation behaviors of ribbons were greatly restrained. This resulted in the suppression of the degradation of magnetic properties after oxidation.

1. 서 론

1960년대 후반에 Sm-Co계 자석이 개발되어, 회토류금속-전이금속으로 이루어진 자성재료는 그 후 비약적으로 발전되어졌다. 그중에서 특히 1983년 일본과 미국에서 동시에 발표된 Nd-Fe-B계 영구자석재료는 최고의 자기특성을 나타내고 있다. Nd-Fe-B계 영구자석재료의 이러한 우수한 자기적 성질은 Nd₂Fe₁₄B 상이 포화자화가 충분히 크고, 이방성¹⁾이 뛰어나기 때문이다. 이러한 특성은 회토류금속의 4f각의 전자와 전이금속의 3d각 사이의 높은 교환에너지(exchange interaction)와 정방정구조에 기인한 높은 결정자기이방성 때문이다.

그러나, 이 자석재료는 우수한 자기적 성질에도 불구하고, 두가지의 결점으로 인하여 상업적인 이용에는 많은 제약을 받고 있다. 하나는 이 재료의 주상인 Nd₂Fe₁₄B상이 낮은 Curie온도를 갖기 때문에 잔류자화(B_r), 보자력(H_c) 등이 온도에 따라 크게 변화하는 등 열적 안정성이 떨어진다는 점²⁾이고 다른 하나는 일상적인 환경에서조차도 쉽게 산화되어 자기적 성질이 크게 저하된다는 점이다. 전자의 경우 Curie온도를 증가시키기 위하여 Fe의 일부를 Co로 치환하고, 이와 더불어 Co의 첨가시 발생하는 보자력의 저하를 억제하고자 다시 Al, Zr, V 등을 첨가함으로써 보자력의 저하없이 열적 안정성을 개선하려는 연구³⁾⁻⁵⁾가 진행되고 있다. 그리고 산화특성의

개선은 내산화 피막처리를 하여 산화저항성을 증가시키는 연구⁶⁾⁻⁷⁾와 자석합금의 조성을 변화시켜 자석합금 자체에 내산화성을 부여하는 연구⁸⁾가 진행되고 있다. 첫번째 방법인 내산화 피막처리는 밀착성이 좋고 미세한 결함이 없는 피막층을 형성시켜야 하기 때문에 공정이 복잡할 뿐만아니라, 일단 피막에 결함이 생성되면 결함 부위에서의 산화가 더욱 촉진된다는 문제점을 안고 있다. 그리고 두번째인 자석합금 자체에 합금원소를 첨가하여 내산화성을 부여하는 방법은 제조공정의 단순화를 기대할 수 있으나, 그에 따른 잔류자화(B_r), 보자력(H_c) 등의 자기적 성질이 저하되는 문제점을 안고 있다.

본 연구에서는 Nd-Fe-B 자석합금에 Fe를 Co와 Ni로 복합치환함으로써 자석합금자체에 내산화성을 부여하고자 하였다. 아울러, Co와 Ni의 첨가에 따른 보자력의 저하를 보완하기 위해 Al, Ti을 소량 첨가하여 melt-spun ribbon을 제작하고 이들의 산화거동을 조사하여 산화 기구와 산화특성의 개선기구, Ni, Al, Ti의 복합첨가가 자기적 성질과 산화특성에 미치는 영향 등을 연구, 조사하였다.

2. 실험 방법

모합금의 제조는 순도 99.9% 이상의 각 원소를 조성에 맞게 평량한 다음, 진공유도로 (vacuum induction melter)에서 10^{-5} torr이하로 배기한 다음 고순도 argon gas를 1.7atm으로 가압분위기를 만든 후 용융시켜 모합금을 제조하였다.

모합금의 조성은 Nd-(Fe, Co)-B을 기본조성으로 정한 다음, 첨가원소가 자기적 성질 및 산화거동에 미치는 영향을 조사하기 위하여 크게 두가지의 군으로 분류하여 Ni, Al, Ti 등의 원소를 각각 양을 다르게 첨가하였다. 즉, 하나는 Co를 Ni로 치환하지 않고 Al과 Ti을 첨가하였고, 다른 하나는 Co를 Ni로 치환하고 Al과 Ti을 첨가하였다. 각 시료의 모합금의 조성비를 표 1에 나타내었다.

Melt-spun ribbon의 제작은 single-roll rapid quenching 장비를 이용하였으며, Cu-wheel의 표면속도(V_s)는 최적의 자기적 성질이 기대되는 약 20m/s로 고정하였다. 산화실험을 하기 위하여 먼저 리본을 분쇄한 후 입도에 따라

분류하여 분위기 가스와의 반응면적이 일정하게 하였다. 산화거동은 분류되어진 리본분말과 분쇄하지 않은 리본을 이용하였으며 TGA (thermogravimetric analysis)로 산화에 따른 무게변화를 측정하여 조사하였다. 이때 산화온도는 150, 200, 250, 300℃로 하였고 60시간 동안 입도별로 측정하였다. 사용되어진 분위기는 일반공기중에서와 산소분위기 하에서 실시하였다.

산화 실험 전 후의 자기적 성질의 변화를 관찰하고자 리본을 산화시간에 따라 나누어서 측정하였다. 또한 산화된 리본 분말의 자기특성을 측정하기 위해 본드자석을 제작하였다. 산화실험 후 표면에 존재하는 산화생성물은 Auger spectrum을 이용하여 그 성분을 조사하였으며 광학현미경을 이용하여 표면을 관찰하였다. 그리고 산화생성물의 상대적인 양과 그 구조를 알아보기 위하여 X-ray diffraction pattern을 면밀히 조사하였다.

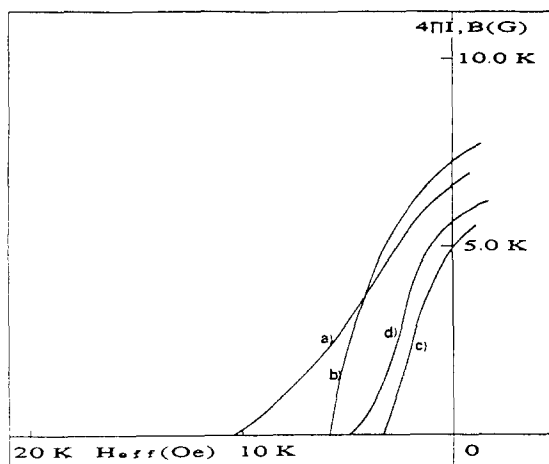
3. 결과 및 고찰

3.1. 급냉리본의 자기적 성질

Fig. 1은 각 성분의 melt-spun ribbon에 대한 감자곡선을 나타내고 있다. 시료 I과 시료 II의 보자력 값은 10.260KOe와 5.913KOe, 시료 III과 시료 IV의 경우에는 각각 3.238KOe와 4.795KOe의 값을 나타내어 Ni을 첨가한 시편의 성질이 크게 저하되었음을 알 수 있었다. 이는 Ni의 첨가가 포화자화(M_s)와 이방성을 크게 감소시켜 보자력의 저하를 가져오기 때문이다⁹⁾. 한편, Al만을 첨가한 시편이 가장 뛰어난 보자력을 보여주고 있다. 이러한 Al의 첨가는 결정립의 결정자기이방성을 증가시켜주고 domain wall폭을 감소¹⁰⁾시켜 보자력의 증가를 가져왔으리라 생각한다. Ti을 첨가하였을 경우에는 Al을 첨가한 경우보다 보자력이 감소하였는데, 이는 동일한 냉각속도로 급냉리본을 제작할 경우 첨가된 Ti에

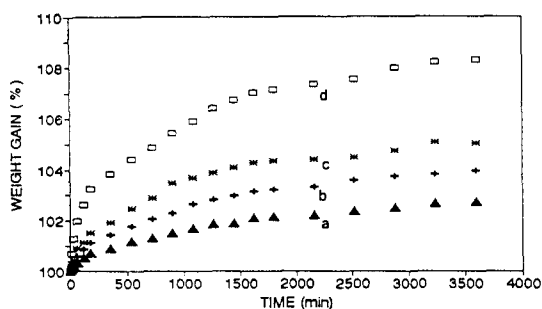
Table 1. Chemical composition of base alloys.

	Nd	Fe	Co	Ni	B	Al	Ti
SAMPLE I	15.05	61.20	15.93	0	5.78	2.04	0
SAMPLE II	14.12	64.23	14.79	0	4.78	1.05	1.02
SAMPLE III	14.11	63.19	10.77	5.11	4.79	0	2.03
SAMPLE IV	14.13	63.27	5.66	10.09	4.77	1.06	1.02



- (a) Nd_{15.05}(Fe_{61.20}Co_{15.93})B_{5.78}Al_{2.04}
- (b) Nd_{14.12}(Fe_{64.23}Co_{14.79})B_{4.78}(Al_{1.05}Ti_{1.02})
- (c) Nd_{14.11}(Fe_{63.19}Co_{10.77}Ni_{5.11})B_{4.79}Ti_{2.03}
- (d) Nd_{14.13}(Fe_{63.27}Co_{5.66}Ni_{10.09})B_{4.77}(Al_{1.06}Ti_{1.02})

Fig. 1 Demagnetization curves of melt-spun ribbons.



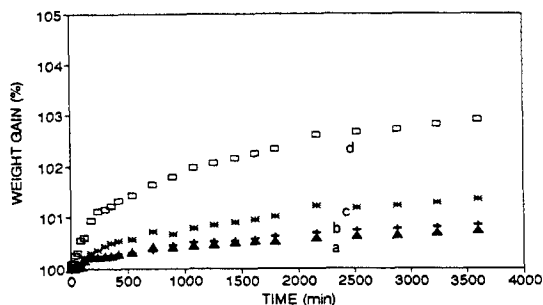
- (a) 149-105 μm (b) 105-77 μm (c) 77-44 μm (d) 44-37 μm

Fig. 2 Weight gain of Nd_{15.05}(Fe_{61.20}Co_{15.93})B_{5.78}Al_{2.04} in the air at 300°C, according to particle size of melt-spun ribbons.

의해서 결정립의 미세화 효과가 나타나 급냉 리본이 최적의 자기적성질을 가질수 있는 결정립의 크기인 단자구 입자크기보다 작은 결정립이 형성되었기 때문이라 생각한다.

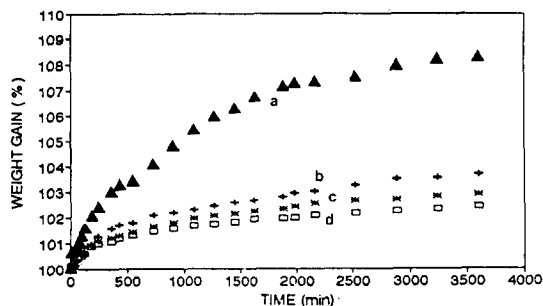
3.2. 산화거동과 산화생성물의 고찰

Fig. 2, 3은 300°C의 공기중에서 시료 I 과 시료 IV의 리본분말 크기에 따른 무게증가곡



- (a) 149-105 μm (b) 105-77 μm (c) 77-44 μm (d) 44-37 μm

Fig. 3 Weight gain of Nd_{14.13}(Fe_{63.27}Co_{5.66}Ni_{10.09})B_{4.77}(Al_{1.06}Ti_{1.02}) in the air at 300°C, according to particle size of melt-spun ribbons.



- (a) Nd_{15.05}(Fe_{61.20}Co_{15.93})B_{5.78}Al_{2.04}
- (b) Nd_{14.12}(Fe_{64.23}Co_{14.79})B_{4.78}(Al_{1.05}Ti_{1.02})
- (c) Nd_{14.11}(Fe_{63.19}Co_{10.77}Ni_{5.11})B_{4.79}Ti_{2.03}
- (d) Nd_{14.13}(Fe_{63.27}Co_{5.66}Ni_{10.09})B_{4.77}(Al_{1.06}Ti_{1.02})

Fig. 4 Weight gain of ribbons powder in air at 300°C

선을 나타낸 그림이다. 시료 I 과 시료 IV의 경우 모두 분말 입도 크기가 감소함에 따라 무게변화가 증가되어졌다. 이는 분말크기가 작아짐에 따라 분위기 gas와 맞닿는 면적이 증가하기 때문이며, 표면적의 비와 리본분말의 무게증가비는 거의 같았다. 시료 I 과 시료 IV의 산화거동은 모두 parabolic한 거동을 보여주고 있어, Nd-Fe-B리본 분말의 산화는 scale내에서의 Nd와 산소의 확산이 산화속도를 결정하는 주요인자로 작용함을 알 수 있었다. Fig 4는 각 시료에서 37~44μm의 크기를 가진 리본분말의 무게증가 곡선을 보여주고 있다. Ni이 첨가되어진 시편의 경우, 그렇지 않은 경우보다 약 1/4의 무게증가를 보여 Ni

이 급냉리본의 내산화성을 상당히 증가시켰다고 생각할 수 있다. 소량의 Ti이 첨가되어진 시편의 경우에도 상당한 내산화성 증가를 보여주고 있다. 또한 산소분위기하에서 산화실험한 경우, 이전의 산화곡선과 같은 경우를 보여 산소분위기하에서도 같은 산화기구로 반응이 일어남을 알 수 있었고 이는 Fig. 5에서 볼 수 있다. 그러나 공기분위기에서의 경우보다 산화량이 보다 증가하여 산소 분압이 증가할수록 산화속도는 증가하였다.

Fig. 6은 공기중 300°C에서 12시간동안 산화시킨 melt-spun ribbon의 표면 SEM 사진으로 Ni을 첨가하지 않은 시편의 경우 표면에 심한 요철이 관측되고 있다. 또한 많은곳에서 부풀은 곳을 관찰할 수 있는데 이는 Nd-Fe-B계 melt-spun ribbon에 나타나는 입계상인 Nd-rich상 (이후 제 2상으로 표기)의 산화로 인한 산화물과의 밀도차에 의하여 부피가 증가하여 부풀은 것으로 보여지며, 심한 요철은 제 2상의 산화로 인하여 Nd₂Fe₁₄B 주상이 분리된것으로 생각된다. 그러나 Ni첨가의 경우에는 그림에서 볼 수 있는바와 같이 표면의 요철이 거의 없고 대체적으로 균일한 표면을 보여 준다. 이는 Ni의 첨가로 인하여 제 2상의 산화저항성을 증가시키고 Ti으로 인한 결정립 미세화에 기인한것으로 판단된다. 이리

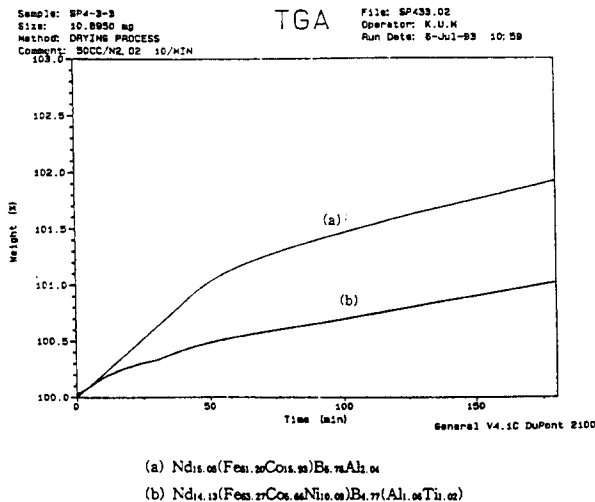
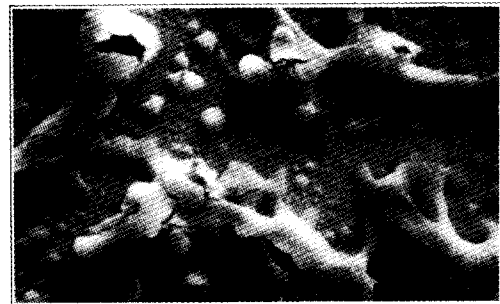


Fig. 5 Weight gain of ribbons powder in the oxygen atmosphere at 300°C

러한 결과는 Fig. 7에서도 볼 수 있다. 이것은 300°C에서 60시간동안 산화시킨 melt-spun ribbon의 표면 광학사진으로 앞서의 SEM사진과 비슷한 경향을 나타낸다. 즉, Ni을 첨가하지 않은 시편의 경우에 리본의 표면은 짙은 흑색(실제로는 푸른색)의 요철을 볼 수 있다. 짙은 푸른색은 Nd의 산화물 색깔이며 요철은 Nd₂Fe₁₄B 주상이 떨어져나가 생긴것으로 판단된다. Ni을 첨가한 경우에는 이러한 요철을 발견할 수 없었으며 거의 전 표면이 균일한 파란색의 Nd산화물로 분포함을 관찰할 수 있었다. 이는 앞서의 산화로 인한 무게증가곡선과도 합치하는 결과이다.

표면의 산화물이 Nd산화물인지를 확인하기 위하여 Auger spectrum을 이용하여 표면을 분석하였다. Fig. 8이 이들 결과를 보여주고 있다. 그림은 리본의 표면을 관찰한 것으로 Nd와 O의 peak를 나타내어 표면산화물이 Nd산화물임을 보여준다. 이는 melt-spun ribbon



Nd_{15.05}(Fe_{61.26}Co_{15.93})B_{5.78}Al_{2.04}



Nd_{14.13}(Fe_{63.27}Co_{6.68}Ni_{10.09})B_{4.77}(Al_{1.06}Ti_{1.02})

Fig. 6 SEM micrographs of melt-spun ribbons after oxidation test at 300°C

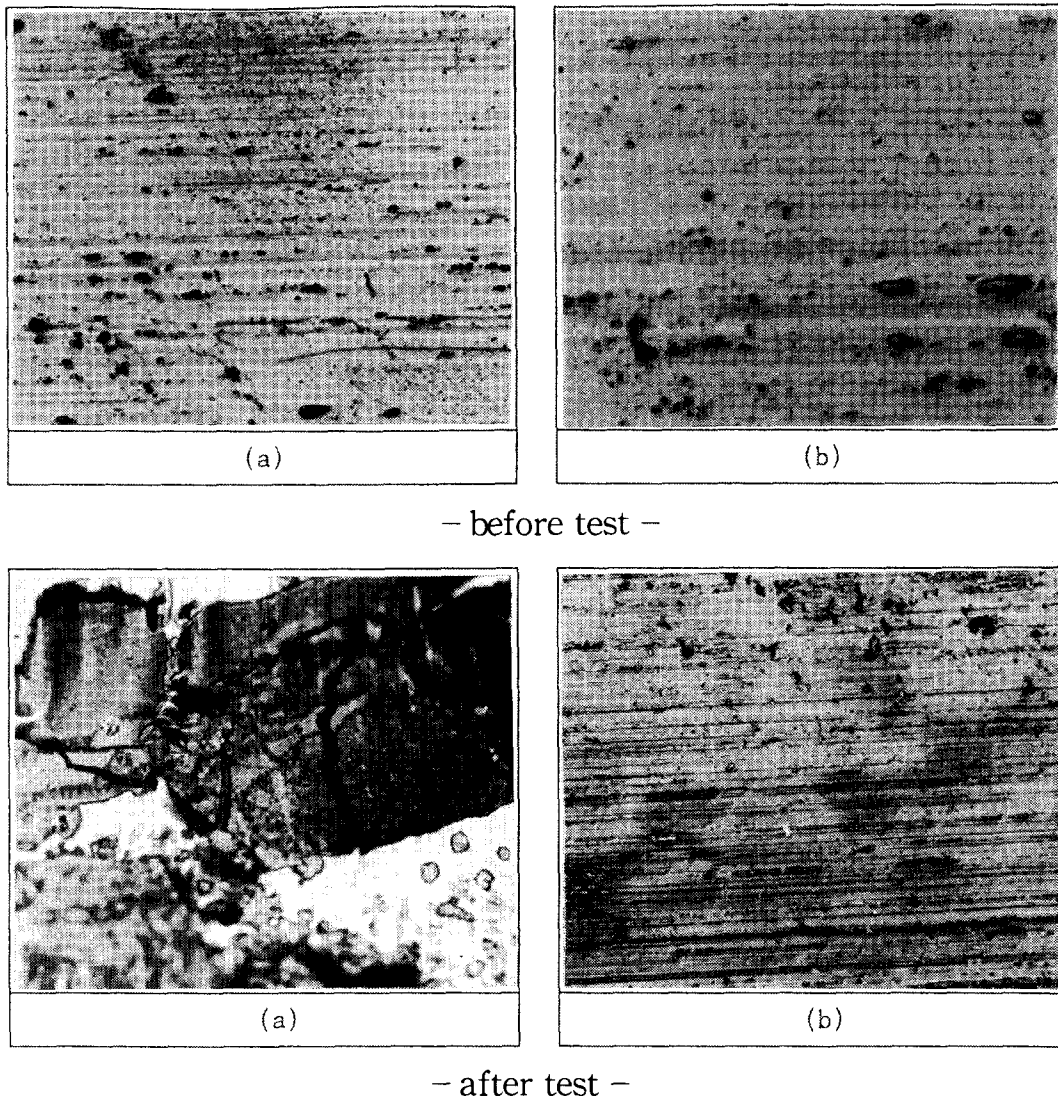


Fig. 7 Optical micrographs of melt-spun ribbons before and after oxidation test. (300°C, 60 hour)

의 용액속에서의 부식실험 결과¹¹⁾와 유사하게 설명할 수 있으며 입계의 Nd-rich상이 우선적으로 산화한다는 것을 뒷받침하고 있다. 즉 K. Sugimoto¹²⁾ 등에 의하면 Nd-Fe-B 자석재료는 일반적으로 조성이 다른 세 종류의 상 $Nd_2Fe_{14}B$, Nd-rich, B-rich상으로 구성되어지며 이들은 서로 접촉하고 있어 표면에서의 galvanic corrosion을 일으키게 된다. 이때 Nd-rich상과 B-rich상은 anode로, $Nd_2Fe_{14}B$ 상은 cathode가 되어 anode에서 우선적인 부식이 발생하게 되며 더욱이 주상과 입계상의 면적 차이가 커서 면적이 작은 anode에서 흐르는

전류가 상대적으로 증가되어 입계에서의 부식은 더욱 활발하게 된다. 그러나 Ni을 첨가하게 되면 첨가된 Ni은 주상의 Fe와 일부 치환하게 되나 대부분은 입계에 편석된다^{8, 13)}. 이렇게 편석된 Ni은 입계상의 전위를 증가시키는 역할을 하게 되고, 따라서 cathode와 anode의 전위차를 감소시켜 입계상의 부식저항성을 증가시키고 산화저항성을 증가시킨다. 한편 Ti의 첨가로 인한 내산화성의 증가는 Ni의 첨가와 달리 미세구조를 변화시켜 산화거동에 영향을 준 것으로 판단된다. 환언하여 Ti을 첨가하면 $Nd_2Fe_{14}B$ 주상의 결정립의 미세화가

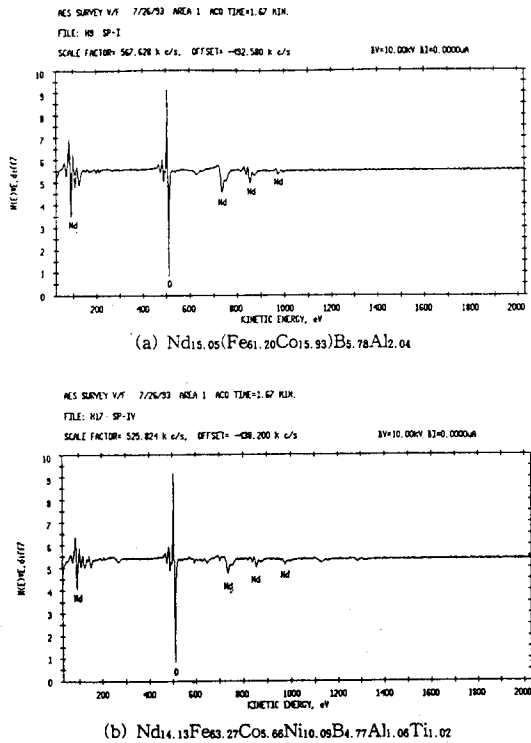


Fig. 8 Auger spectrum of melt-spun ribbons after oxidation test at 300°C, 60 hour.

발생하여 입계상의 면적이 주상에 비하여 상대적으로 증가하게 되어 Nd-rich의 입계상의 산화가 감소하였기 때문이라 사려한다. Fig. 9는 산화실험 전후의 melt-spun ribbon 분말의 XRD pattern을 나타낸 그림이다. 이 그림에서 Ni을 첨가하지 않은 경우와 첨가한 경우를 비교하여 보면, Ni을 첨가한 경우 Nd산화물 peak의 intensity가 그렇지않은 것보다 매우 작음을 알 수 있다. 즉 이 XRD분석을 통하여 Ni은 산화물의 양을 크게 감소시켜 산화저항성을 증가시켰음을 알 수 있다.

3.3. 산화실험 후의 자기적 성질

위에서 언급한 바와같이 Nd-Fe-B계 자성 재료의 산화는 주로 입계상에서 우선적으로 이루어지며 이러한 결과는 자기특성과도 밀접한 관계를 갖는다. 이는 입계상의 제 2상이 산화반응의 주된 장소인 동시에 Nd-Fe-B계 자석합금의 고 보자력(high coercivity)을 가져오는 domain wall pinning site로 작용하기

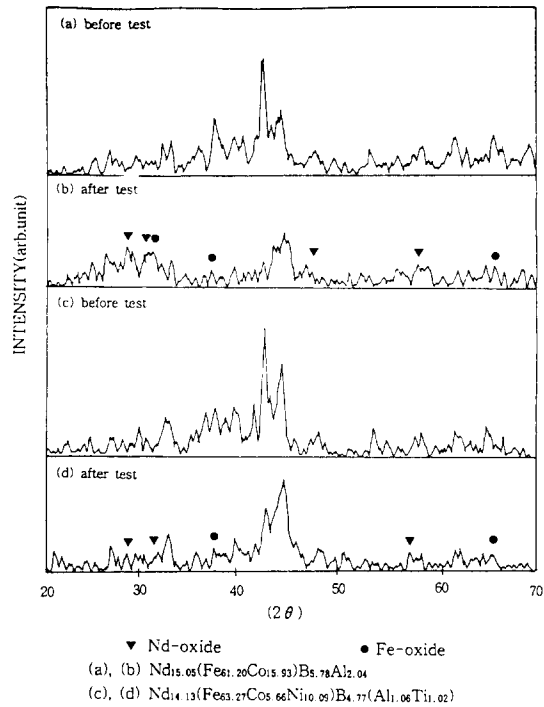


Fig. 9 XRD patterns of melt-spun ribbons before and after oxidation test. (300°C, 60 hour)

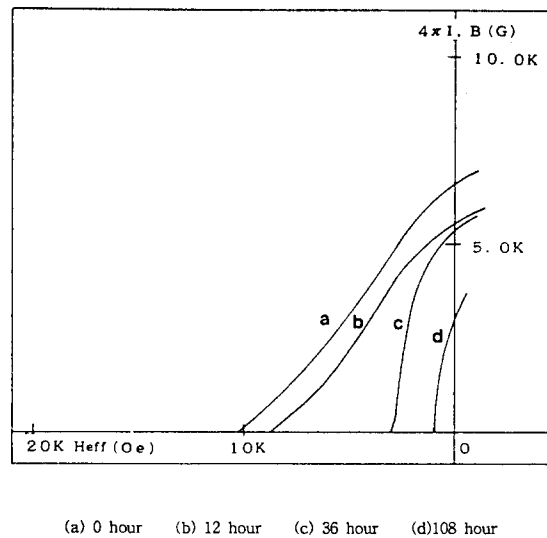


Fig. 10 Demagnetization curves of Nd_{15.05}(Fe_{61.20}Co_{15.93})B_{5.78}Al_{2.04} melt-spun ribbon with variation of time at 300°C.

때문이다. 따라서 제 2상의 내산화성이 크면 산화로 인한 자기특성 저하를 억제할 수 있다고 본다. 이를 확인하고자 산화실험 전후의 자기적성질의 변화를 산화시간에 따라 나누어서 측정하였다. Fig. 10은 $Nd_{15.05}(Fe_{61.20}Co_{15.93})B_{5.78}Al_{2.04}$ melt-spun ribbon 시료를 공기중 300°C에서 산화시키면서 산화시간에 따른 리본의 감자곡선을 나타낸 그림이다. 이 그림에서 산화시간이 길어질수록 잔류자화값과 보자력값이 모두 감소하는 경향을 보여주고 있다. 특히 잔류자화보다는 보자력값의 감소가 두드러졌다. 한편 그림에는 나타내지 않았으나 Ni를 첨가한 시료에서는 오히려 보자력의 저하가 크게 감소하였다. 그리하여 Fig. 1의 산화전과는 반대로 Ni를 첨가한 경우가 Ni를 첨가하지 않은 시료의 보자력보다 크게 나타났다. 이는 입계상의 domain wall의 고착현상으로 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉 Nd-Fe-B melt-spun ribbon의 고보자력 기구는 입계에 형성되는 Nd-rich상과 domain wall의 상호작용으로 설명된다. 이제 산화가 일어나면 산화로 인하여 입계상의 조성과 구조의 변화가 일어날 것이며 이러한 입계상의 변화는 domain wall의 이동을 효과적으로 억제하지 못하고, 결과적으로 보자력의 저하를 가져오게 된다. 그러나 Ni를 첨가할 경우에는 입계에 편석된 Ni이 입계의 산화를 억제하고, 산화에 따른 입계상의 변화를 방지하여 보자력의 저하가 크게 일어나지 않게되어 산화실험 후의 보자력이 Ni를 첨가하지 않은 경우보다 더 커지게 된다. 본 연구에서는 산화후에 일어나는 위와 같은 입계상의 변화를 계속 연구, 분석하고 있다.

IV. 결 론

- 1) 산화거동은 parabolic한 거동을 나타냈으며, Nd와 O의 상호확산이 산화 반응속도를 결정하는 주요 인자임을 알 수 있었다.
- 2) Ni첨가는 매우 낮은 산화량을 나타내어 리본시료의 내산화성을 크게 증가시켰다.
- 3) Ni이 첨가된 시료표면의 산화물은 주로 Nd산화물이었고 Ni이 첨가되지 않은 경우 산화피막의 분리로 많은 요철이 관찰되었다. 이는 입계의 Nd-rich상이 우선적으로 산화됨을

보였다.

4) 산화실험후 입계상의 domain wall pinning이 효과적으로 작용하지 못하여 보자력의 감소가 크게 나타났지만 Ni의 첨가는 Nd-rich상의 산화저항성을 증가시켜 리본의 산화를 억제하였으며 따라서 자기특성의 저하를 억제하였다.

참 고 문 헌

1. J.F.Herbst, J.J.Croat, and F.E.Pinkerton, Phys. Rev. B29, 4176 (1984).
2. J.J.Croat, J.F.Herbst and R.W.Lee, J. Appl. Phys. 55, 2078 (1984).
3. 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, May 16-19 (1989).
4. K.Yajima, H.Nakamura, O.Kohmoto and T.Yoneyama, J. Appl. Phys. 64, 5528 (1988).
5. T.Mizoguchi, I.Sakai, H.Nia and K.Inomata, IEEE Trans. Magn. MAG-23, 2281 (1987).
6. T.Minowa, H.Yoshikawa and M.Honshima, IEEE Trans. Magn. 25(5), 3776 (1989).
7. Paul Mitchell, IEEE Trans. Magn. 26(5), 1933 (1990).
8. M.Shimotomai, Y.Fukuda, A.Fujita and Y.Ozaki, IEEE Trans. magn. 26(5), 1939 (1990).
9. Ku.H.C. and L.S.Yen, J. Less-Common Met. 127, 43 (1987).
10. Ying Chang Yang, W.J.James, Xue-dong Li, Hai-ying Chen and Li-gong Xu, IEEE Trans. Magn. MAG-22, 757 (1986).
11. K.W.Kang, B.C.Kim, and J.T.Song, J. Mater. Sci. in electronics, 6, 4 (1995)
12. K.Sugimoto, T.Sohma, T.Minowa, M.Honshima, Japan Metal Soc. Fall Meeting, 604 (1987)
13. S.K. Chen, T.G. Duh, H.C. Ku and W.C. Chang, J. Magn. Magn. Mat., 82, 12 (1989).