

급속응고에 의해 제조된 Fe-Nd-C 합금의 자기적 특성

장태석 · 임광윤 · 조대형*

선문대학교 공과대학 재료금속공학부

*한양대학교 공과대학 금속재료공학과

Magnetic Properties of Melt-spun Fe-Nd-C Alloys

T.S. Jang, K.Y. Lim, and D.H. Cho*

Division of Metallurgical and Materials Engineering, Sun Moon Univ., Asan 336-840

*Dept. of Metallurgy and Materials Science, Han Yang Univ., Ansan 425-791

(1997년 9월 1일 받음, 1997년 10월 20일 최종수정본 받음)

초 록 급속응고법으로 Fe-Nd-C 합금을 제조하여 합금의 조성 및 제조 조건의 변화에 따른 상변화와 자기특성의 변화를 조사하였다. 강자성 $Fe_{14}Nd_2C_3$ 가 초정으로 정출할 수 있는지를 알아보기 위하여 냉각속도의 변화에 따른 as-spun 합금에서의 상변화를 조사해 본 결과, 10m/s로 제조한 Fe-Nd-C 리본합금은 α -Fe가 일차상, $Fe_{17}Nd_2C_3$ 가 이차상으로 존재하는 결정질이었으며, 20m/s에서는 α -Fe의 정출이 억제되거나 비정질화하여, $Fe_{17}Nd_2C_3$ 가 일차상, α -Fe가 이차상으로서 비정질상과 함께 존재하였다. 냉각속도의 증가에 따라 비정질화가 증가하여 30m/s에서는 대부분 비정질화되었으며, 40m/s에서 비정질화가 완료되었다. 따라서 $Fe_{14}Nd_2C_3$ 는 as-spun 상태에서는 얻어지지 않고 주조합금의 경우와 마찬가지로 열처리를 통한 고상변태에 의해서만 얻을 수 있었다. $Fe_{14}Nd_2C_3$ 를 얻을 수 있는 유효온도구역은 주조합금의 경우보다 넓은 700~900°C였고, 비정질화가 완벽한 합금보다 다소 덜 완벽하거나 $Fe_{17}Nd_2C_3$ 와 비정질상이 혼합된 합금에서 열처리에 의한 보자력의 향상이 더욱 현저하였다. Fe를 다량 함유한 Fe-Nd-C 조성 중에서 높은 보자력이 기대되는 조성 범위는 극히 제한되어, 750~800°C에서 몇 분간의 열처리로 10kOe 이상의 높은 보자력을 얻을 수 있는 조성은 77~78 Fe, 7~8 C (at.%) 정도였다.

Abstract For melt-spun Fe-Nd-C alloys, variation of phase development and magnetic properties with the variety of alloy compositions and production conditions were investigated. To find out whether hard magnetic $Fe_{14}Nd_2C_3$ is crystallized directly from the melt by rapid quenching, the phase development of the as-spun ribbons spun at various speed was also studied. For the ribbons spun at 10m/s, α -Fe was the primary crystallization phase followed by the secondary $Fe_{17}Nd_2C_3$. At 20m/s α -Fe was suppressed so that the primary $Fe_{17}Nd_2C_3$ coexisted with the secondary α -Fe and the amorphous phase. Above 30m/s the ribbons were almost amorphous, and the amorphization was complete at 40m/s. $Fe_{14}Nd_2C_3$ therefore was not found in as-spun state but obtained after heat treating the ribbons. The effective temperature range (700~900°C) in which $Fe_{14}Nd_2C_3$ can be obtained was wider than that of a cast alloy. An alloy made with the wheel speed of 20 or 30m/s yielded higher coercivities after heat treatment. In iron-rich Fe-Nd-C, the composition range in which a high coercivity (more than 10kOe) is expected is narrow, i. e., 77~78 Fe and 7~8 C(at.%).

1. 서 론

강자성 $Fe_{14}Nd_2B$ 상을 기지조적으로 하는 Fe-Nd-B 자석의 출현 이후 이 자석의 특성을 개선하기 위한 많은 연구와 함께 새로운 희토류 자성합금을 개발하기 위한 연구가 꾸준히 진행되어 왔다. 새로운 자성합금을 개발하기 위해서는 높은 uniaxial anisotropy를 갖는 비입방구조(non-cubic structure)를 가짐과 동시에 Fe와 경희토류 원소(light rare-earths)로 구성되어 강자성결합(ferromagnetic coupling)에 의한 높은 자기 모멘트를 기대할 수 있는 화합물을 찾아야 된다. 이러한 조건들을 잘 만족시키는 예로서 $Fe_{14}R_2C$ 를 기지조적으로 하는 Fe-R-C 합금을 들 수 있다. 이 $Fe_{14}R_2C$ 는 $Fe_{14}R_2B$ 와 동일한 결정 구조(정방격자)를 가질 뿐만 아니라 자기적 구조^{1,2)}나 고유자기특성(in-

trinsic magnetic properties)도 매우 유사하다³⁾. 그러나 자성합금으로서의 실질적인 조성 범위 내에서 이들이 형성되는 과정은 서로 다르다. Fe-R-B 합금에서는 대부분의 경우 $Fe_{14}R_2B$ 가 용융체로부터 직접 정출하지만, Fe-R-C 합금에서는 α -Fe(경희토류의 경우) 또는 $Fe_{17}R_2C_3$ (중희토류의 경우)가 일차상으로 정출하고 $Fe_{14}R_2C$ 는 반드시 열처리에 의한 고상변태를 통하여 형성된다⁴⁾. 이와 같이 고상변태에 의해 강자성 $Fe_{14}R_2C$ 상을 얻을 수 있다는 사실은, Fe-Nd-B 자석의 제조에 주로 적용되는 복잡한 분말야금 공정을 거치지 않고도 Alnico 자석처럼 단순히 주조 및 열처리에 의해 Fe-Nd-C 자석을 제조할 수 있음을 의미한다.

그러나 실제로 Fe-Nd-C 주조합금에서는 Fe+ $Fe_{17}Nd_2C_3$ 가 $Fe_{14}Nd_2C_3$ 로 변태되는 속도가 너무 느려서 완전히 변태

태되는데 한달 이상의 시간이 소요되었고, 이렇게 제조된 주조자석은 조대한 결정립과 함께 보자력이 아주 적어서 실용성이 전혀 없었다^{4,5)}. 또한 $Fe_{14}Nd_2C$ 가 안정하게 존재하는 온도구역이 약 750~850°C 정도로 상당히 좁고, 이 온도구역에서는 액상도 존재하지 않아 Fe-Nd-B와 같이 소결법에 의해 자석을 제조하는 것도 불가능하였다. 따라서 Fe-Nd-C계 합금을 실용화하기 위해서는 이상의 형성속도를 증진시키는 것이 우선 조건이다. 그 좋은 예로서 소량의 Cu를 주조합금에 첨가하면 $Fe_{14}Nd_2C$ 의 입자성장을 가속화시켜 결과적으로 $Fe_{14}Nd_2C$ 의 형성 속도를 증진시키는 것으로 밝혀졌다⁶⁾.

한편 급속응고법으로 합금을 제조하면 구조적 불안정성을 증가시켜 상변태를 촉진할 수 있는데, 실제로 보자력이 10kOe를 상회하는 melt-spun 리본을 제조할 수 있음이 이미 제시된 바 있다^{5,7)}. 이 리본합금에서는 열처리에 의한 $Fe_{14}Nd_2C$ 의 형성이 주조합금의 경우와는 달리 수분 내에 이루어져 결정립의 조대화를 방지할 수 있었는데, 이것은 급속응고법이 Fe-Nd-C 자석의 제조에 유용한 방법임을 암시하는 것이다. 그러므로 본 연구에서는 합금의 성분 변화와 급속응고조건의 변화에 따른 상변화 및 자기특성의 변화를 조사하여 최적의 자기특성을 얻을 수 있는 조성 범위 및 제조 조건을 알아보려고 하였다.

2. 실험 방법

순도 99.9% 이상의 원료들로 이루어진 다양한 조성의 Fe-Nd-C 합금을 석영로에서 진공유도용해하여 20~25g의 ingot들을 제조하였다. 이 ingot들을 적당한 크기로 분쇄한 후, 석영관에 넣고 재용해하여 급속응고(melt spinning)를 실시하였다. 산화를 방지하기 위해 Ar 분위기 하에서 30m/s로 회전하는 직경 30cm의 수냉식 Cu wheel에 ϕ 0.5mm의 orifice를 통해 용탕을 쏘아 리본을 제조하였다. 제조된 리본의 크기는 폭 1.5~2mm, 두께 20~30 μ m 정도였다. Wheel의 속도 변화, 즉 응고속도의 변화에 따른 상, 조직 및 자기적 성질의 변화 등을 알아보기 위해 일정한 조성의 합금($Fe_{77}Nd_{15}C_8$)을 선택하여 각각 10, 20, 30, 40m/s의 회전속도 하에서 리본을 제조하였다. 제조된 리본들을 석영관에 넣고 진공상태에서 밀봉한 다음 주어진 조건에 따라 열처리를 실시하였으며, 열처리 후 밀봉된 석영관을 수냉시켜 리본들을 냉각하였다.

열처리 전후 리본에서의 상형성, 상변화 등을 조사하기 위해 Cu $K\alpha$ X선 회절을 실시하였으며, 리본의 파단면을 SEM으로 관찰하여 성분, 제조 조건 및 열처리 조건의 변화에 따른 미세조직의 변화를 관찰하였다. 자기적 특성은 VSM을 사용하여 측정하였으며, 이때 최대허용자장은 17kOe였고, 자장은 리본의 길이 방향으로 리본표면에 평행하게 부여하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 조성이 77Fe, 15Nd, 8C (at.%)인 as-spun 리본들에 대한 X선 회절결과로서, 응고속도(즉, wheel의

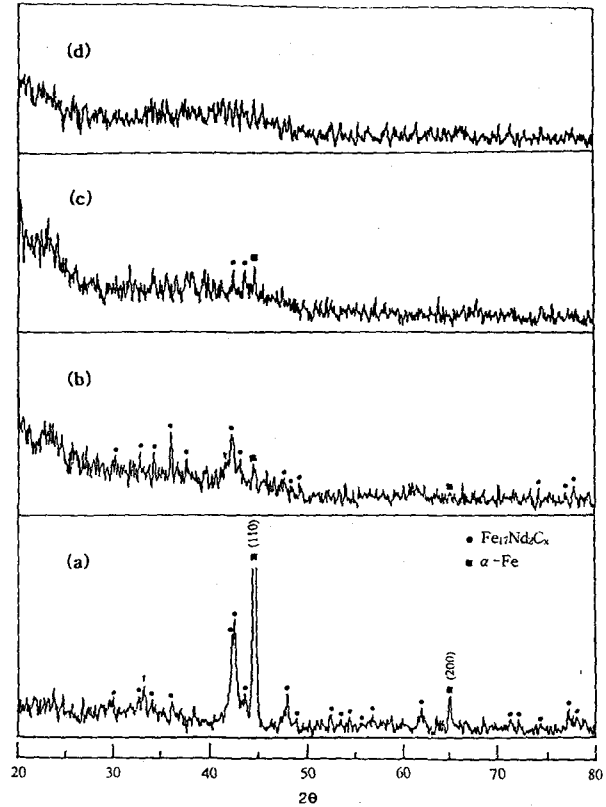


Fig. 1. X-ray (Cu $K\alpha$) diffraction patterns of as-spun $Fe_{77}Nd_{15}C_8$ ribbons made with the wheel speed of (a) 10m/s (b) 20m/s, (c) 30m/s, and (d) 40m/s.

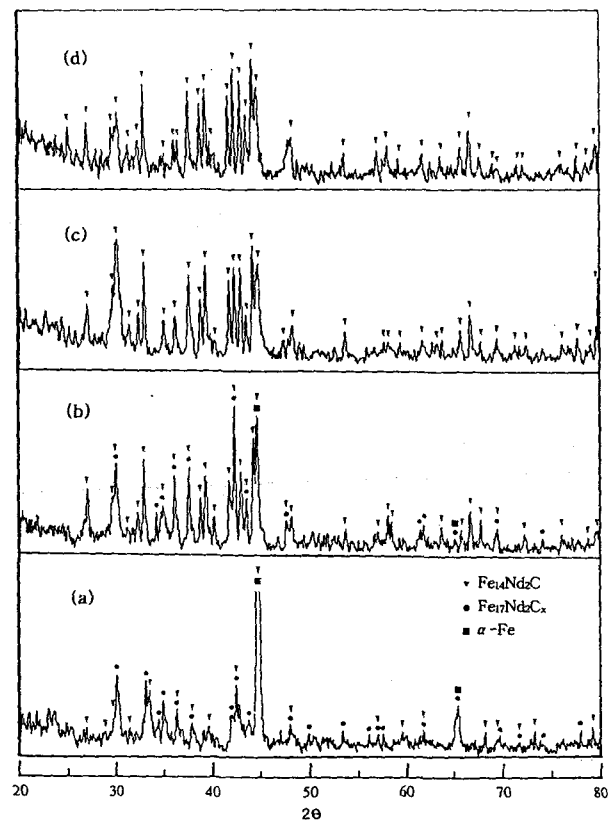


Fig. 2. X-ray (Cu $K\alpha$) diffraction patterns of $Fe_{77}Nd_{15}C_8$ ribbons melt-spun at (a) 10m/s (b) 20m/s, (c) 30m/s, and (d) 40m/s. All annealed 10 min. at 750°C.

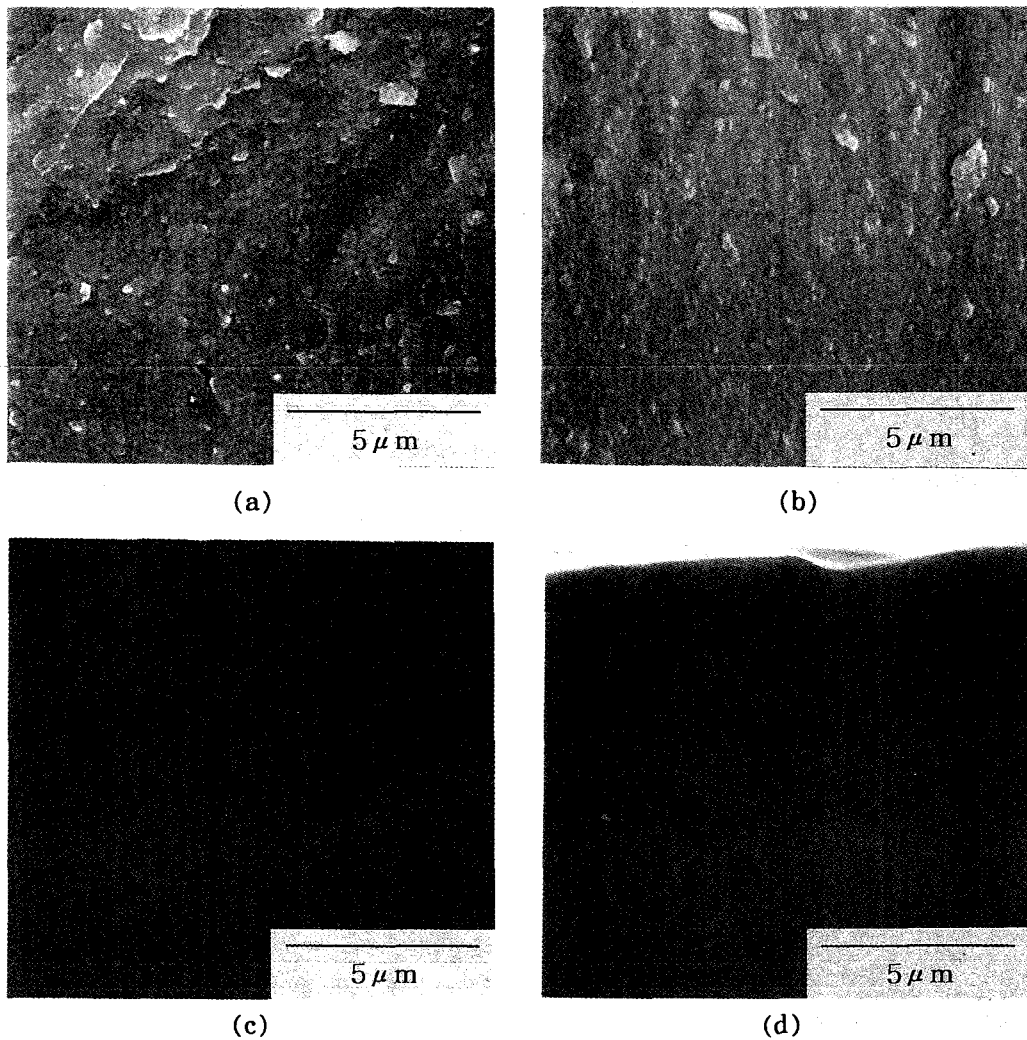


Fig. 3. SEM micrographs of the fracture surface of $Fe_{77}Nd_{15}C_8$ ribbons melt spun at (a) 10m/s (b) 20m/s, (c) 30m/s, and (d) 40m/s.

회전속도)의 차이에 따른 상의 변화를 잘 나타내주고 있다. (a)에서 보는 바와 같이, 느린 속도(10m/s)에서 제조된 리본에서는 결정체에 의한 회절 peak들이 뚜렷이 나타남으로서 리본이 결정상태임을 알 수 있다. 이 경우엔 Fe-Nd-C 주조합금에서의 응고와 같이, 초정으로 α -Fe, 이차상으로 rhombohedral $Fe_{17}Nd_2C_x$ 가 정출하며, 강자성상인 $Fe_{14}Nd_2C$ 의 정출은 억제되어 나타나지 않고 있다. 20m/s에선 초정 α -Fe의 정출이 현저히 감소하고 대부분 $Fe_{17}Nd_2C_x$ 로 이루어진 결정체가 존재함을 알 수 있다. (a)와 비교해 볼 때, α -Fe와 $Fe_{17}Nd_2C_x$ 가 동시에 억제되지 않고 α -Fe의 억제가 더욱 뚜렷한 이러한 현상은 특기할 만한 일이며, 후술한 자기적 특성에도 영향을 미친다. 그러나 대부분의 결정 peak들이 감소하면서 $2\theta = 30 \sim 50^\circ$ 부근에서 비정질체의 특성(완만한 곡선)이 나타나는 것으로 보아, 이 상태에선 결정질과 비정질이 동시에 존재함을 알 수 있다. 회전 속도가 30m/s 이상이 되면 대부분 비정질화하여 결정체의 peak들은 나타나지 않게 되며, 속도가 증가할수록(d의 경우) 비정질화가 뚜렷하다. 이와 같이 as-spun 리본에서의 주된 상은 냉각속도의 차이에 따라서 Fe, $Fe_{17}Nd_2C_x$ 혹은 비정질상이며, 비록 소량의 $Fe_{14}Nd_2C$ 가 10m/s, 20m/s에서

제조된 리본에서 검출되기도 하지만, 어떠한 경우에도 강자성상인 $Fe_{14}Nd_2C$ 가 일차상 또는 이차상으로 정출되지는 않음을 알 수 있다. 이는 주조합금에서의 마찬가지로 리본상태에서도 열처리에 의한 고상반응에 의해서만 $Fe_{14}Nd_2C$ 가 형성될 수 있음을 의미한다. 이와 같은 열처리의 효과는 그림 2의 X선 회절결과에 잘 나타나 있다. 750°C에서 10분간 열처리한 결과, 비정질상이 주를 이루었던 리본은 완전히 $Fe_{14}Nd_2C$ 상으로 변화했으나(c와 d), 결정체 혹은 결정과 비정질의 혼합물이 존재하던 리본들에서는 일, 이차상이던 Fe, $Fe_{17}Nd_2C_x$ 들이 완전히 $Fe_{14}Nd_2C$ 로 변하지 않고 $Fe_{14}Nd_2C$ 와 함께 존재한다(a와 b). 특히 Fe가 초정으로 정출하는(a)의 경우, 열처리 후에도 여전히 Fe와 $Fe_{17}Nd_2C_x$ 가 주상으로 존재한다. 이것은 구조적으로 불안정한 비정질 상태에선 비교적 낮은 온도에서 짧은 열처리시간에도 $Fe_{14}Nd_2C$ 가 형성되는 반면, 구조적으로 안정할수록, 즉 ingot에서의 같이 Fe가 일차상으로, $Fe_{17}Nd_2C_x$ 가 이차상으로 존재하는 비율이 커질수록, $Fe_{14}Nd_2C$ 가 형성되는데 필요한 시간이 길어지거나 높은 온도에서의 열처리가 요구됨을 암시한다. 표 2에서 보듯이 10m/s로 제조된 리본을 800°C에서 10분간 열처리하여도 보자력에 별 변화가 없는 것으로 보아, 온도보다

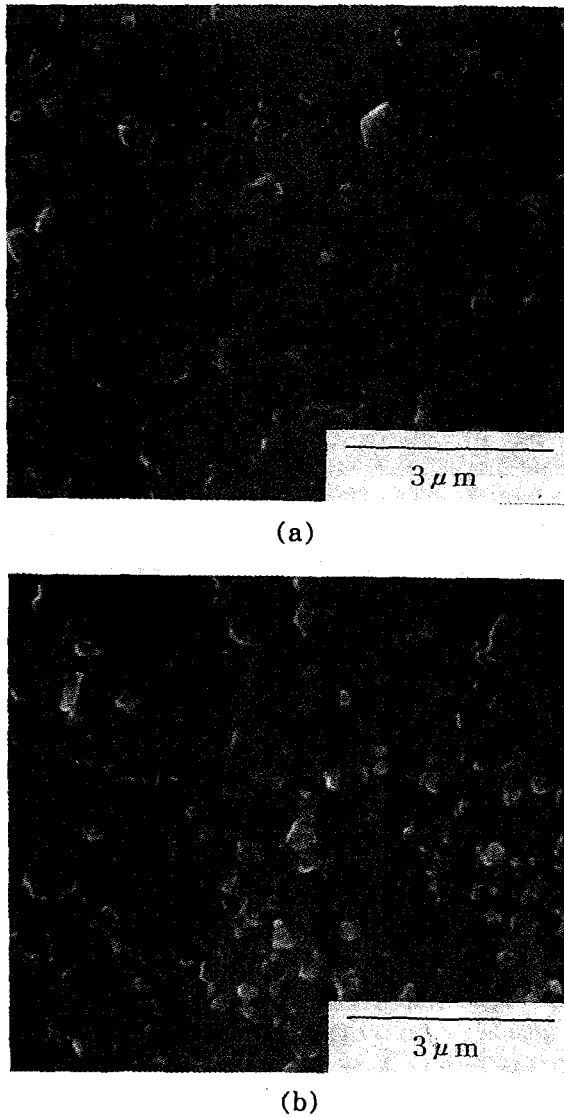


Fig. 4. SEM micrographs of the fracture surface of $Fe_{77}Nd_{13}C_3$ ribbons melt spun at (a) 20m/s and (b) 40m/s, and subsequently annealed 10 min. at 750°C.

는 시간적인 요소가 더 중요하다고 생각된다.

이미 알려진 바와 같이, Fe-Nd-C 주조합금에서 $Fe_{14}Nd_2C$ 가 형성되는 유효온도구역은 약 800~900°C 이하이며^{4,8)}, 반응속도가 극히 느려서 Cu와 같은 첨가원소의 도움이 없는 한⁹⁾ $Fe_{14}Nd_2C$ 가 완전히 전개되기까지는 3~4주의 시간이 소요된다. 900°C 이상에서 $Fe_{14}Nd_2C$ 가 $Fe_{17}Nd_2C_x$ 로 재분해하는 것은^{4,8)} 주조합금에서와 마찬가지로 급속응고된 리본시편에서도 발생하며, 이는 표 2에 나타난 것처럼 900°C에서 15분간 열처리하면 보자력이 급격히 감소하는 점으로도 미루어 알 수 있다. 그러나 전술한 바와 같이, 리본에서는 800°C 이하의 낮은 온도에서도 짧은 시간 내에 $Fe_{14}Nd_2C$ 의 형성이 완료되는 것으로 보아 급속응고(melt spinning)법이 Fe-Nd-C계에서 안정한 $Fe_{14}Nd_2C$ 상을 얻음과 동시에 높은 보자력을 기대할 수 있는 효과적인 제조방법임을 알 수 있다.

한편, 위에서 언급한 상의 변화와 관련하여 냉각속도의 변화나 열처리에 따른 조직의 변화는 그림 3, 4의 파단면 사진

에서 알 수 있다. 그림 3은 wheel speed의 변화에 따른 as-spun 리본의 조직 변화를 나타낸 것으로, 그림 1의 X선 회절결과와 잘 일치하고 있다. 즉, 10m/s, 20m/s로 제조된 리본(a, b)에서는 결정입계를 따라 파단이 일어나, 파단면에서 작은 결정립들이 관찰되나, 30m/s, 40m/s로 제조된 리본(c, d)에서는 결정립이 보이지 않는 비정질상태를 나타내며, 특히 40m/s로 제조된 리본은 유리의 단면과 같이 깨끗한 파단면을 보이고 있다. 회계 보이는 그림 3(d)의 윗 부분은 리본의 free surface로서, quenched surface는 물론이 부분까지 전 범위에 걸쳐 비정질화 되었음을 나타내고 있다. 그림 3(a)와 (b)에서 보이는 작고 둥근 형태의 결정립들은 실제로는 몇 개의 미세결정립들이 모여 이루어진 덩어리(cluster)로 여겨진다⁹⁾. 그림 3(a)에서 보는 바와 같이, 10m/s로 제조된 리본에서는 free surface 부분(사진 윗 부분)에서 큰 결정립들이 보이고 quenched surface 부분(사진 아래부분)으로 갈수록 결정립들이 미세해지나, 20m/s로 제조된 리본(그림 3. b)에서는 전 범위에 걸쳐 비교적 균일한 입자분포를 보이고 있다.

그림 4(a)와 그림 3(b)를 비교해보면, 열처리에 의해 상변태가 일어남과 동시에 결정립도 열처리 전보다 조대해지지만, 그 크기가 여전히 1μ 이하인 미세한 입자들임을 알 수 있다. 그림 4(b)는 비정질상태였던 리본(그림 3. d)이 열처리에 의해 완전한 결정체로 변한 것을 보여주고 있으며, 그림 2(d)의 X선 회절결과로부터 이것은 $Fe_{14}Nd_2C$ 의 미세결정립임을 확인할 수 있다. 또한, 그림 4(a)와 비교해 볼 때, 비정질에서 형성된 $Fe_{14}Nd_2C$ 의 결정립이 훨씬 미세함을 알 수 있다. 이와 같이 $Fe_{14}Nd_2C$ 가 1μ 이하의 미세한 결정립을 갖는 사실로부터 이 Fe-Nd-C 리본의 보자력 기구는 Fe-Nd-B 리본이나 Fe-Dy-C 주조자석에서와 같이¹⁰⁾ 결정립계에 의한 domain wall pinning일 것임을 유추할 수 있다.

표 1에는 30m/s로 제조한 여러 조성의 Fe-Nd-C 리본을 750°C에서 10분간 열처리한 후 측정된 보자력(H_c) 값과 이때 나타나는 상들을 열거하였다. Fe:Nd:C의 비가 14:2:1의 정량비와 유사한 82:12:6이나, 850°C의 Fe-Nd-C isothermal section⁴⁾에서 $Fe_{14}Nd_2C$ 가 Fe와 상자성체인 χ 와 공존하는 구역의 조성인 87:8:5를 제외한 나머지 조성들은 모두 $Fe_{14}Nd_2C$ 가 위의 isothermal section에서 $Fe_{17}Nd_2C_x$ 또는 상자성체인 ψ , τ 등과 공존하는 범위에서 선택하였다. 주어진 열처리 조건하에서 높은 보자력을 나타내는 조성은 77:15:8, 78:15:7 두 가지 조성에 불과하였다. 조성에 따른 보자력 값의 변화는 상의 분포와 밀접한 관계가 있는데, 연자성상인 Fe나 $Fe_{17}Nd_2C_x$ 가 $Fe_{14}Nd_2C$ 와 공존하는 경우, 특히 그 양이 증가할수록 예외 없이 보자력은 감소한다. 따라서 높은 보자력을 얻기 위해서는 미세 결정립의 유지와 함께 연자성상인 Fe나 $Fe_{17}Nd_2C_x$ 의 제거가 중요하다. 또한 표 1의 결과로부터 적절한 상태의 $Fe_{14}Nd_2C$ 상을 형성시켜 높은 보자력을 얻기 위해서는 C의 양이 증가할수록, 또는 Fe의 양이 증가할수록 열처리 시간을 연장하거나, 열처리 온도를 상승시키는 것이 필요하다고 생각된다.

Table 1. Intrinsic coercivities (H_c) and magnetic phases in Fe-Nd-C ribbons melt spun at 30 m/s and subsequently annealed at 750°C for 10 minutes. Compositions in order of Fe:Nd:C. Phase designations in sequence of abundance : ϕ = $Fe_{14}Nd_2C$, 17:2 = $Fe_{17}Nd_2C_x$; parentheses indicate a minor phase, double parentheses a trace.

Composition (at. %)	H_c (kOe)	Phases
76 : 15 : 9	5.8	$\phi + (17:2)$
77 : 15 : 8	9.6	$\phi + ((17:2))$
78 : 15 : 7	10.8	$\phi + ((17:2))$
77 : 14 : 9	2.2	$\phi + (17:2)$
78 : 14 : 8	4.8	$\phi + 17:2$
79 : 14 : 7	1.9	$\phi + 17:2 + ((Fe))$
82 : 12 : 6	2.0	$\phi + (Fe) + (17:2)$
87 : 8 : 5	0.5	$Fe + 17:2 + (\phi)$

Table 2. Intrinsic coercivities (H_c in kOe) measured from $Fe_{77}Nd_{15}C_8$ ribbons melt spun at various speed and subsequently annealed at various condition.

Heat Treatment		Wheel speed (m/s)			
Temp. (°C)	Time (min.)	10	20	30	40
700	5	0.3	1.1	1.2	1.5
	10	3.0	9.3	8.9	9.0
	15	3.0	10.0	9.1	7.9
750	5	1.8	10.4	9.0	8.0
	10	2.0	10.3	9.6	8.5
	15	3.4	10.3	9.8	9.0
800	5	0.6	10.8	9.0	9.4
	10	3.1	10.4	9.5	8.7
	15	4.2	10.2	8.5	8.5
850	5	1.8	10.7	8.9	9.5
	10	3.4	10.2	9.5	8.9
	15	2.8	9.7	7.9	8.0
900	5	2.0	11.2	10.7	9.1
	10	3.0	6.5	7.3	8.7
	15	3.0	2.7	5.6	5.9

표 2는 냉각속도 및 열처리 조건의 변화에 따른 보자력 값의 변화를 나타내는데, 전반적으로 낮은 온도에서는 보다 긴 시간의 열처리가, 높은 온도에서는 짧은 시간의 열처리가 보자력의 향상에 기여함을 알 수 있다. 냉각속도의 차이에 따른 보자력의 변화를 살펴보면, Fe가 주요 상으로 존재하는 10m/s로 제조된 리본에서는 열처리 후에도 존재하는 Fe와 $Fe_{17}Nd_2C_x$ 때문에 낮은 보자력 값을 보이는 반면, 20m/s 이상에서 제조된 리본들은 극단적인 경우를 제외하고는 전체적으로 높은 보자력 값을 나타내고 있다. 또한 20m/s, 30m/s에서 제조된 리본들이 40m/s로 제조된 리본들보다

열처리 조건에 관계없이 전반적으로 높은 보자력을 보이는 것은, as-spun 리본이 완전히 비정질상태인 것이 보다 낮은 온도에서 용이하게 완전한 $Fe_{14}Nd_2C$ 상을 얻는다는 도움이 되지만, 보자력의 향상에는 크게 기여하지 못함을 말해준다. 오히려 결정질과 비정질의 혼합상태, 또는 비정질에 가까운 상태가 $Fe_{14}Nd_2C$ 의 전개와 함께 보자력의 향상에도 기여하고 있다. 이에 대한 원인은 확실하지는 않으나, 결정립의 크기와 분포에 관계가 있다고 본다. 즉, 단자구(single magnetic domain)의 크기와 비슷한 결정립들이 균일하게 분포되었을 때 높은 보자력을 유지하는 반면, 결정립이 너무 크거나 작고, 그 분포가 균일하지 못하면 보자력이 감소한다고 생각되며, 이에 대한 좀 더 구체적인 연구가 필요하다고 본다.

한편 20m/s로 제조된 리본합금들의 열처리 온도 변화에 따른 보자력의 변화를 살펴보면, 700°C에서 5분간 열처리 하였을 때는 $Fe_{14}Nd_2C$ 가 충분히 형성되지 못해 낮은 보자력을 보이다가 10분 이상 열처리하면 보자력이 급격히 향상되어 열처리 시간이 길어질수록 보자력이 증가하는 경향을 보이고 있다. 750~850°C 구역에선 주어진 열처리 시간에 관계없이 높은 보자력 값을 나타낸다. 850°C에서 10분 이상 열처리한 경우, 750~800°C의 온도 구역에서 같은 시간동안 열처리한 경우보다 감소된 보자력을 보이는 것은 결정립의 조대화에 기인한다고 생각된다. $Fe_{14}Nd_2C$ 가 $Fe_{17}Nd_2C_x$ 로 재분해되는 임계온도 구역인 900°C의 경우, 5분 동안 열처리했을 때는 $Fe_{14}Nd_2C$ 의 재분해가 미처 일어나지 않았거나, 분해 정도가 미미해서 높은 보자력을 보이는 반면, 10분 이상 열처리하면 $Fe_{17}Nd_2C_x$ 가 출현하여 보자력이 급격히 감소함을 알 수 있다. 오히려 이 온도에서 단시간 열처리한 것이 분해가 일어나지 않는 온도 구역에서 열처리한 것들보다 높은 보자력을 나타내는 점이 이채롭다. $Fe_{77}Nd_{15}C_8$ 보다 C가 적고 Fe가 많은 $Fe_{78}Nd_{15}C_7$ 의 경우, 열처리 조건에 따른 보자력 증감의 경향이 전자의 경우와 유사하나 전반적으로 다소 낮은 온도구역으로 이동하여, 750°C에서 10분간 열처리하였을 때 완전한 $Fe_{14}Nd_2C$ 상의 전개와 함께 가장 높은 보자력(10.8 kOe)을 나타내며, 850°C에서는 $Fe_{17}Nd_2C_x$ 의 출현으로 보자력이 급격히 감소하고 있다. 즉 이 조성은 전자보다 열처리 조건에 더 민감하며, C의 양이 감소함에 따라 유효 열처리 온도구역도 감소함을 암시한다.

그림 5는 냉각속도를 변화시켜 얻은 리본들의 열처리 온도에 따른 보자력의 변화를 나타내고 있다. 전술한 바와 같이, Fe가 일차상으로 존재하는 경우(10m/s로 제조한 리본)를 제외하고는 열처리 온도에 관계없이 높은 보자력 값을 보이고 있다. 특히 완전한 비정질상태보다는 결정질과 혼합된 상태로 얻은 리본들이 높은 보자력을 나타내는 점으로 미루어 보아, 높은 보자력을 얻기 위해서는 20~30m/s의 wheel speed에서 리본을 제조하는 것이 적합하다고 생각된다.

그림 6과 7은 열처리된 리본합금으로부터 얻어지는 자기 이력곡선의 대표적 유형 두 가지를 나타낸다. 그림 6은 연자성상인 Fe나 $Fe_{17}Nd_2C_x$ 의 영향으로 낮은 자장에서 자구의 이동이 쉽게 일어나 곡선이 크게 수축되면서 거위

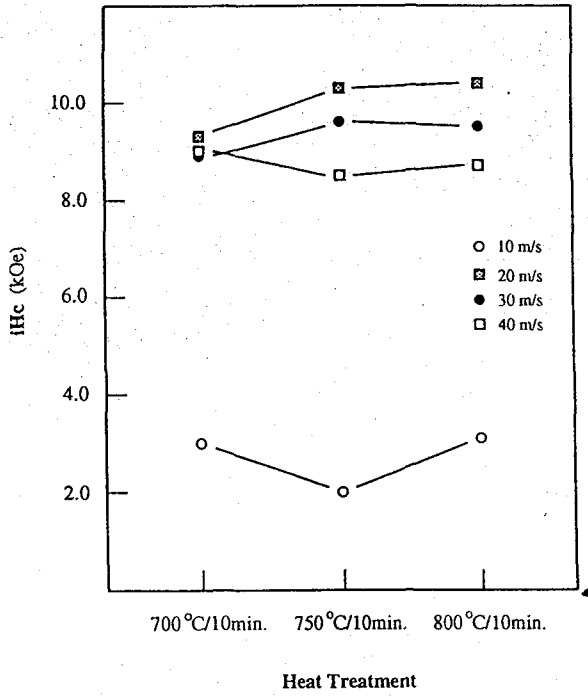


Fig. 5. Variation of intrinsic coercivities with the melt-spun speed and the annealing condition for $Fe_{77}Nd_{15}C_8$ ribbons.

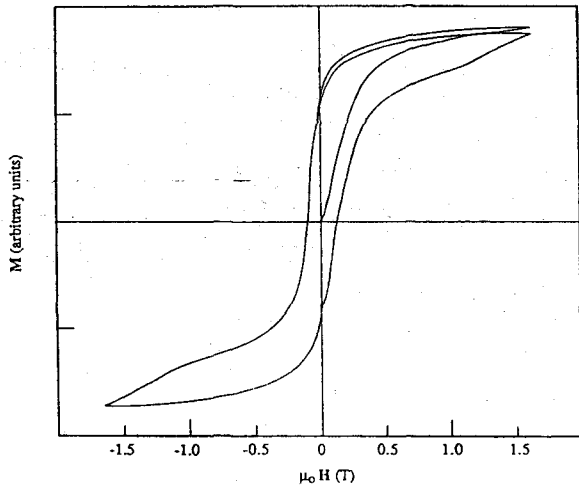


Fig. 6. Magnetization vs. field for the thermally demagnetized ribbon of $Fe_{77}Nd_{15}C_8$ melt spun at 20m/s and annealed 5 min. at 700°C.

목의 형상을 보이는 경우로서, 열처리가 충분치 못하여 Fe 나 $Fe_{17}Nd_2C_x$ 가 다량 잔류하거나, 표 2의 900°C에서 15분간 열처리한 경우와 같이 상당량의 $Fe_{14}Nd_2C_x$ 가 $Fe_{17}Nd_2C_x$ 로 재분해되었을 때 이와 같은 곡선 모양을 나타낸다. 미량의 연자성상이 존재하거나, $Fe_{14}Nd_2C_x$ 만이 존재할 때에는 그림 7과 같이 거의 완벽한 자기이력곡선을 얻을 수 있다. 그러나 열처리 후에도 소량의 연자성상이 잔류하는 대부분의 경우에는 그림 6과 7의 중간 형태, 즉 이사등분과 사사등분의 곡선상에 연자성상에 의한 굴곡이 뚜렷하게 나타나는 형태를 보인다. 본 실험을 통하여 얻은 최대 보자력은 $Fe_{77}Nd_{15}C_8$ 리본을 900°C에서 5분간 열처리하여 얻은 11.2kOe였다. 그림 6과 7에 나타나 있듯이 허용외부자장(17kOe) 하에서

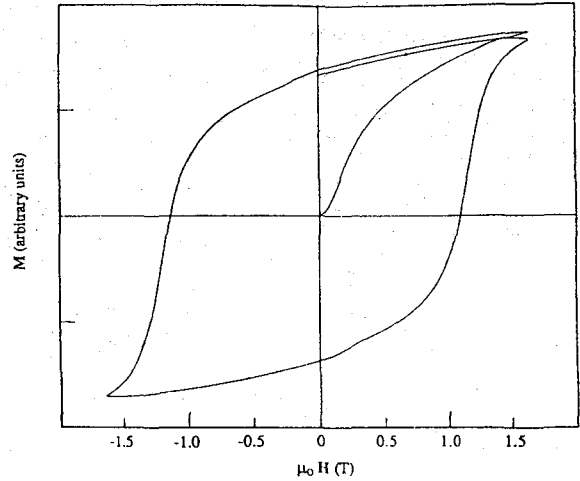


Fig. 7. Same as Fig. 6, for the ribbon annealed 5 min. at 900°C.

측정된 자기이력곡선들은 모두 minor loop들로서, Fe-Dy-C ingot의 경우와 같이¹⁰⁾ 외부자장을 증가시켜 리본을 좀더 포화시킬 수 있으면 보다 높은 보자력을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

순수한 Fe-Nd-C 조성에서는 냉각 속도(wheel speed)가 증가할수록 as-spun 리본의 비정질화가 증가하여 40m/s에서 완전히 비정질화하였다. 10m/s로 제조한 리본합금은 α -Fe가 일차상, $Fe_{17}Nd_2C_x$ 가 이차상으로 존재하는 결정질이었으며, 20m/s에서는 α -Fe의 정출이 억제되거나 혹은 비정질화하여, $Fe_{17}Nd_2C_x$ 가 일차상, α -Fe가 이차상으로 존재함과 동시에 비정질상도 존재하였고, 30m/s에서는 대부분 비정질화하였다. 따라서 $Fe_{14}Nd_2C_x$ 는 as-spun 상태에서는 얻어지지 않고 주조합금의 경우와 마찬가지로 열처리를 통한 고상변태에 의해서만 얻을 수 있었다. $Fe_{14}Nd_2C_x$ 를 얻을 수 있는 유효온도구역은 주조합금의 경우보다 넓은 700~900°C였다. 비정질화가 증가할수록 구조적 불안정성이 증가하여 비교적 낮은 온도에서 몇 분의 열처리만으로도 미세한 $Fe_{14}Nd_2C_x$ 를 완전하게 전개할 수 있었으나, as-spun 리본이 안정할수록, 즉 결정화가 완벽할수록 $Fe_{14}Nd_2C_x$ 의 형성에 오랜 시간이 소요되었다.

한편 비정질화가 완벽한(40m/s) 합금보다 다소 덜 완벽하거나(30m/s) $Fe_{17}Nd_2C_x$ 와 비정질상이 혼합된(20m/s) 합금에서 열처리에 의한 보자력의 향상이 더욱 현저하였다. $Fe_{14}Nd_2C_x$ 의 유효온도 구역내에서 일반적으로 높은 온도에서는 10분 이하의 열처리가, 낮은 온도에서는 보다 긴 시간의 열처리가 보자력의 향상에 효과적이었으며, 가장 높은 보자력은 20m/s로 제조하여 900°C에서 5분간 열처리한 $Fe_{77}Nd_{15}C_8$ 에서 얻은 11.2 kOe였다. Fe 함량이 많은 Fe-Nd-C 조성 중에서 높은 보자력이 기대되는 조성범위는 극히 제한되어 있어서, 750~800°C에서 몇 분간의 열처리로 높은 보자력을 얻을 수 있는 조성은 77~78 Fe, 7~8 C (at.%) 정도였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원(KOSEF 941-0800-023-2)에 의하여 이루어 졌으며, 이에 감사드립니다. 아울러 시편 제조에 협조하여 주신 RIST의 양충진 박사님께도 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J.M.D. Coey, J. Less Common Metals **126**, 21 (1986).
2. D.B. de Mooij and K.H.J. Buschow, J. Less Common Metals **142**, 349 (1988).
3. K.H.J. Buschow, *Ferromagnetic materials* vol. 4, chapter 1, eds. E.P. Wohlfarth and K.H.J. Buschow, North Holland, Amsterdam (1988).
4. T.S. Jang, *Permanent Magnet Materials Based on Fe-R-C and Fe-Ti-R Alloys (R=Rare-Earth Elements)*, Ph.D. Thesis, North Carolina State University (1991).
5. R. Coehoorn, J.P.W.B. Duchateau, and C.J.M. Denissen, J. Appl. Phys. **65**, 704 (1989).
6. T.S. Jang and H.H. Stadelmaier, Materials Lett. **9**, 483 (1990).
7. R. Coehoorn, D.B. de Mooij, J.P.W.B. Duchateau, and K.H.J. Buschow, J. de Phys. **C8**, 669 (1988).
8. D.B. De Mooij and K.H.J. Buschow, J. Less Common Metals **142**, 483 (1988).
9. J.J. Croat, J.F. Herbst, R.W. Lee, and F.E. Pinkerton, J. Appl. Phys. **55**, 2078 (1984).
10. H.H. Stadalmaier and T.S. Jang, IEEE Trans. Magn. **25**, 3423 (1989).