

# Ga 첨가가 $\alpha$ -Fe기 Nd-Fe-B 합금의 자기특성에 미치는 영향

조덕호 · 이병엽

대전산업대학교 공과대학 금속공학과

조용수

동부제강기술연구소 신소재연구팀

(1997년 2월 6일 받음, 1997년 3월 4일 최종수정본 받음)

약 30 nm의 미세결정립으로 구성된 ( $\alpha$ -Fe)-(Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub>)형 저 Nd 함유 Nd-Fe-B계 합금이 급속응고법으로 제조된 비정질상으로 부터 결정화하여 제조되었다. Nd<sub>4</sub>Fe<sub>81</sub>B<sub>10</sub>Mo<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> 조성에 Ga의 첨가는 각형성 개선효과와 함께 잔류자화를 1.29 T까지 증가시킨다. Nd의 함유량을 증가시킨 초미세결정립 Nd<sub>5</sub>Fe<sub>81</sub>B<sub>9</sub>Mo<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>Ga<sub>1</sub> 합금의 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub> 부피분율은 35 %까지 증가하였으며, 이로 인하여 보자력이 향상된다. 최적열처리조건에서 조사된 초미세결정립 Nd<sub>5</sub>Fe<sub>81</sub>B<sub>9</sub>Mo<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>Ga<sub>1</sub> 합금의 잔류자화, 보자력 및 최대자기에너지적은 각각 1.24 T, 257.4 kA/m (3.23 kOe), and 100.3 kJ/m<sup>3</sup> (12.6 MGOe)이다.

## I. 서 론

약 4 at%Nd의 Nd-Fe-B계 합금은 약 90 % 부피분율의 연자성상과 약 10 % 부피분율의 경자성상으로 구성되며, 고 잔류자화에 의한 고 에너지일 뿐 아니라, 저 Nd 함유량에 의한 화학적 안정성 및 경제성이 뛰어난 새로운 영구자석재료로 인식되고 있다[1, 2]. 초기연구는 Fe<sub>3</sub>B 연자성상과 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub> 경자성상의 초미세결정립(10~20 nm)으로 구성되어 있는 합금이었으나, 최근에는 연자성상을  $\alpha$ -Fe로 하는 새로운 저 Nd 함유 Nd-Fe-B 합금이 보고되고 있다[3-5]. 한편, Fe-B계 비정질합금의 결정화 과정으로부터 1차결정상은 B 함유량의 증가에 따라  $\alpha$ -Fe 단상만이 형성되는 primary crystallization에서  $\alpha$ -Fe + Fe<sub>3</sub>B의 두상이 동시에 형성하는 eutectic crystallization 그리고 Fe<sub>3</sub>B만이 나타나는 polymorphic crystallization으로 변하는 것으로 보고되고 있다[6, 7]. 따라서 B의 함유량을 조절함으로써 (Fe<sub>3</sub>B)-(Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub>)형 합금을 ( $\alpha$ -Fe)-(Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub>)형 합금으로 제조가 가능함을 보고하였으며[7], 이는 B의 함유량을 약 18at.%에서 10at.%까지 감소시키고 Mo 및 Cu를 첨가한 초미세결정립합금으로 (Fe<sub>3</sub>B)-(Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub>)형 합금에 비하여 잔류자화 및 최대에너지가 향상되었음을 보고하였다[8]. 본 연구에서는  $\alpha$ -Fe를 기지상으로 하는 Nd<sub>4</sub>Fe<sub>81</sub>B<sub>10</sub>Mo<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> 합금[7]에 Ga 첨가영향을 조사하고 Nd의 함유량을 변화시킨 ( $\alpha$ -Fe)-(Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub>)형 합금의 자기특성을 조사하였다.

## II. 실험방법

Nd<sub>x</sub>Fe<sub>81</sub>B<sub>14-x</sub>Mo<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>Ga<sub>1</sub> (x = 4, 5) 및 Nd<sub>4</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>81</sub>B<sub>10</sub>Mo<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>Ga<sub>1</sub>의 모합금을 아크로를 이용하여 Ar가스 분위기 중에서 제조하였다. 제조된 모합금은 유도로에서 재 용해된 후, Cu 단롤 급속응고장치를 이용하여 리본형상의 비정질상으로 제조되었다. 급속응고는 Ar 가스 분위기 중에서 행하였으며, Cu롤의 표면속도는 35 m/s이었다. 제조된 비정질상의 시료는 약  $1 \times 10^{-5}$  Torr의 진공 하에서 석영관에 밀봉한 후 620 °C에서 720 °C까지 20 °C 간격으로 10분간 열처리를 행하였다. 열처리된 합금의 자기특성은 펄스자석을 이용하여 약 8 T에서 착자시킨 후에 진동시편마그네토미터(VSM, LDJ model 9600)를 이용하여 7 kOe의 자장 하에서 측정하였다. 상분석 및 미세조직관찰은 x-선회절장치(XRD, Rigaku 2028)와 투과전자현미경(TEM, Hitachi H 9000)을 사용하였다.

## III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 급속응고법으로 제조된 Nd<sub>4</sub>Fe<sub>81</sub>B<sub>10</sub>Mo<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>Ga<sub>1</sub> 합금의 as-prepared 및 결정화한 후의 결정구조를 x-선회절분석한 결과이다. as-prepared Nd<sub>4</sub>Fe<sub>81</sub>B<sub>10</sub>Mo<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>Ga<sub>1</sub> 합금은 x-선회절상이 broad pattern을 나타내는 것으로 보아 비정질상임을 알 수 있으며, 결정화온도 이상의 온도에서 열처리된 합금의 x-선회절실험 결과는  $\alpha$ -Fe와 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub> 상으로 구성되어 있는 것

으로 분석되었다. Fig. 1의 결과로부터 비정질상의 Nd<sub>4</sub>Fe<sub>81</sub>B<sub>10</sub>Mo<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>Ga<sub>1</sub> 합금은 결정화에 의하여 (α-Fe)-(Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub>)형 합금으로 변화하며, 기존의 저 Nd 함유 Nd-Fe-B 합금[1]에서 B의 함유량을 감소시키면, 상구성인 (Fe<sub>3</sub>B)+(Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub>)→(α-Fe)+(Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub>)으로 변화함을 알 수 있다.

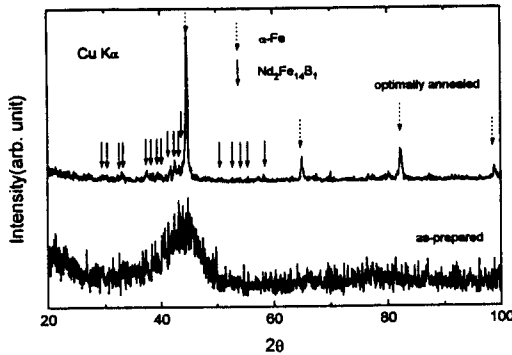


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of as-prepared and optimally annealed Nd<sub>5</sub>Fe<sub>81</sub>B<sub>9</sub>Mo<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>Ga<sub>1</sub> alloy.

Fig. 2는 Nd<sub>4</sub>Fe<sub>81</sub>B<sub>10</sub>Mo<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> 합금과 Ga가 첨가된 Nd<sub>4</sub>Fe<sub>81</sub>B<sub>10</sub>Mo<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>Ga<sub>1</sub> 합금 및 Ga와 Fe를 소량의 Co로 치환한 Nd<sub>4</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>81</sub>B<sub>10</sub>Mo<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>Ga<sub>1</sub> 합금에 대하여 열처리온도에 따른 보자력 및 잔류자화의 변화를 나타낸 것이다. Ga이 첨가된 Nd<sub>4</sub>Fe<sub>81</sub>B<sub>10</sub>Mo<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>Ga<sub>1</sub> 합금의 보자력은 첨가되지 않은 합금과 거의 같은 경향을 나타낸다. 반면에 Ga과 함께 Fe의 Co 치환은 오히려 보자력을 감소시킨다. 한편, Ga의 치환은 잔류자화를 현저히 증가시킨다. 또한, Co가 치환된 합금의 잔류자화는 더욱 증가하여 최적열처리조건에서 가장 높다. Nd<sub>4</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>81</sub>B<sub>10</sub>Mo<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>Ga<sub>1</sub> 합금의 잔류자화 증가는 Co가 연자성상 및 경자성상에 치환[9]되어 포화자화를 증가[10]시키기 때문으로 사료된다.

Fig. 3은 Nd<sub>4</sub>Fe<sub>82</sub>B<sub>10</sub>Mo<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>, Nd<sub>4</sub>Fe<sub>81</sub>B<sub>10</sub>Mo<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>Ga<sub>1</sub> 및 Nd<sub>4</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>81</sub>B<sub>10</sub>Mo<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>Ga<sub>1</sub> 합금의 최적 열처리 온도에서의 감자곡선 (demagnetization curve)를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 Nd<sub>4</sub>Fe<sub>81</sub>B<sub>10</sub>Mo<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>Ga<sub>1</sub> 합금은 Nd<sub>4</sub>Fe<sub>82</sub>B<sub>10</sub>Mo<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> 합금에 비하여 우수한 각형성 (squareness)과 증가된 잔류자화를 나타낸다. 이로부터 Ga 첨가가 최대에너지적을 개선시키는 효과가 있음을 알 수 있다.

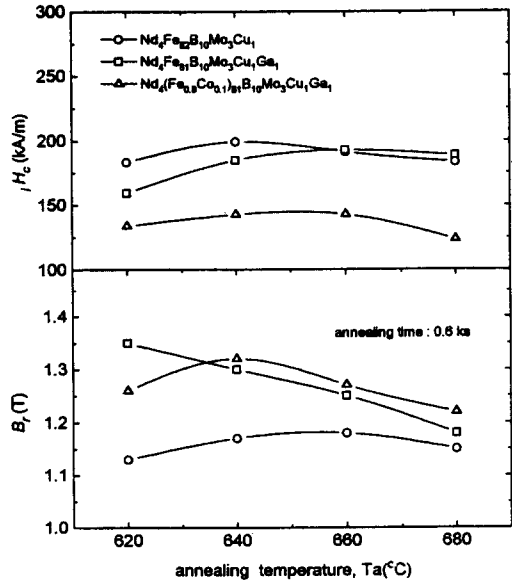


Fig. 2. Variations of coercivity and remanence as a function of annealing temperature.

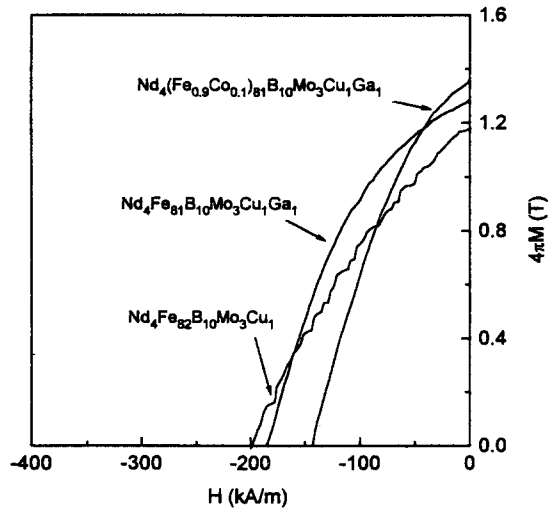


Fig. 3. Room temperature demagnetization curves.

Fig. 4는 보자력 향상을 위하여 Nd 함유량을 증가시킨 Nd<sub>5</sub>Fe<sub>81</sub>B<sub>9</sub>Mo<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>Ga<sub>1</sub> 합금의 열처리온도에 따른 보자력 및 잔류자화를 조사한 결과이다. Nd 함유량의 증가는 보자력을 현저히 증가시키며 640 °C에서 최적조건을 나타낸다. Nd<sub>5</sub>Fe<sub>81</sub>B<sub>9</sub>Mo<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub>Ga<sub>1</sub> 합금의 보자력 증가

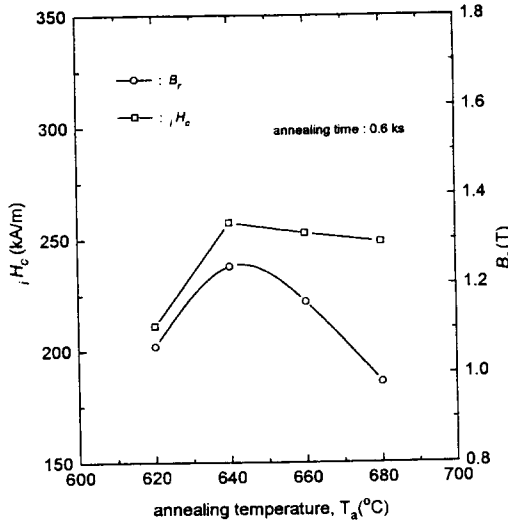


Fig. 4. Variations of coercivity and remanence as a function of annealing temperature.

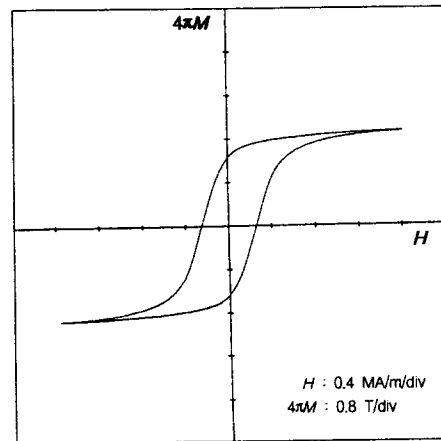
에 대한 원인을 조사하기 위하여 연자성상 및 경자상의 부피분율을 조사하였다. Fig. 5(a), (b)는 2 T의 자장하에서 측정된 자기이력곡선과, 측정된 자기이력곡선으로부터 포화자화 값을 구하기 위하여  $4\pi M$  vs  $1/H_a^2$ 을 조사한 것이다.

Fig. 5 (b)에서  $1/H_a^2$  값을 zero 까지 외삽한 값인  $Nd_5Fe_{81}B_9Mo_3Cu_1Ga_1$  합금의 포화자화,  $4\pi M_s$ 는 약 1.86 T이다. 포화자화는 재료의 고유값으로써 상구성이 단순하다면 이로부터 부피분율의 계산이 가능하다. 즉, 2개의 강자성 상으로 구성된 합금의 경우 각각의 포화자화 값이 결정되면 다음식으로부터 각각의 부피분율을 계산할 수 있다[11, 12].

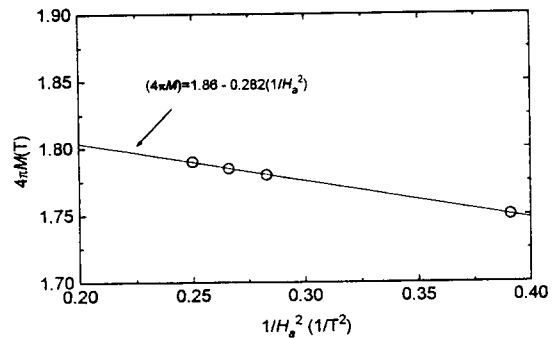
$$M_s = M_{s2}(V_x) + M_{s\beta}(1-V_x)$$

따라서 Fig. 5 (b)에서 계산된 포화자화 값, 1.86 T로부터  $Nd_5Fe_{81}B_9Mo_3Cu_1Ga_1$  합금의  $\alpha$ -Fe 및  $Nd_2Fe_{14}B_{11}$ 의 부피분율은 다음과 같이 계산이 가능하다. Fig. 1의 분석결과와 같이  $Nd_5Fe_{81}B_9Mo_3Cu_1Ga_1$  합금이  $\alpha$ -Fe와  $Nd_2Fe_{14}B_{11}$  상으로 구성되어 있고, 소량 첨가된 Mo, Cu, Ga 등의 비자성원소의 포화자화에 대한 영향은 무시하고 부피분율만 고려한다면,  $Nd_2Fe_{14}B_{11}$ 의  $4\pi M_s \cong 1.6$  T [11],  $\alpha$ -Fe의  $4\pi M_s \cong 2.2$  T 으로부터 위 식을 이용하여 계산된  $\alpha$ -Fe의 부피분율은 약 60%,  $Nd_2Fe_{14}B_{11}$

$B_{11}$ 의 부피분율은 약 40%로 추정된다. 따라서  $Nd_5Fe_{81}B_9Mo_3Cu_1Ga_1$  합금의 보자력 증가는 Nd함유량 증가에 의한  $Nd_2Fe_{14}B_{11}$ 의 부피분율 증가에 기인하는 것으로 판단된다. 즉, 보자력의 증가는 저 Nd함유 Nd-Fe-B 합금의 이론적으로 계산된 이상적인 부피분율(10%) [12]보다 증가한  $Nd_2Fe_{14}B_{11}$ 에 의하여 경자성상사이의 exchange magnetic coupling 효과의 증가에 기인하는 것으로 사료된다. 이와같은 결과는 다른상이 형성되지 않는다는 가정하에서  $\alpha$ -Fe 및  $Nd_2Fe_{14}B_{11}$  부피분율을 조절함으로써 보자력과 잔류자화를 변화시킬 수 있음을 예



(a)



(b)

Fig. 5. Hysteresis loop of optimally annealed  $Nd_5Fe_{81}B_9Mo_3Cu_1Ga_1$  alloy measured with applied field ( $H_a$ ) up to  $\pm 2$  T (a) and  $4\pi M$  vs  $1/(H_a)^2$  plot to extrapolate the quantity  $4\pi M_s$  (b).

상할 수 있다. Fig. 6은  $Nd_4Fe_{82}B_{10}Mo_3Cu_1$ ,  $Nd_5Fe_{81}B_{10}Mo_3Cu_1$  및  $Nd_5Fe_{81}B_9Mo_3Cu_1Ga_1$  합금의 감자곡선을 조사한 결과이다.  $Nd_5Fe_{81}B_9Mo_3Cu_1Ga_1$  합금은 Nd의 증가로 인하여 잔류자화 및 각형성은 다소 감소하나, 보자력이 향상되어,

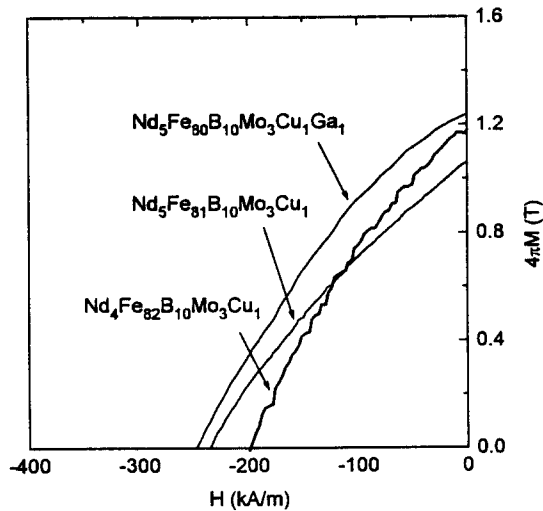


Fig. 6. Room temperature demagnetization curves.

$Nd_4Fe_{81}B_{10}Mo_3Cu_1Ga_1$ 의  $(BH)_{max}$   $95.5 \text{ kJ/m}^3$ 에 비하여 다소 증가한  $100.3 \text{ kJ/m}^3$ 을 나타낸다. Fig. 3 및 Fig. 6의 결과에서 Ga 첨가는  $(\alpha\text{-Fe})-(Nd_2Fe_{14}B_1)$ 형 합금의 잔류자화를 증가시키고 최대에너지를 개선시킬 수 있다. Fig. 7은  $Nd_5Fe_{81}B_9Mo_3Cu_1Ga_1$  합

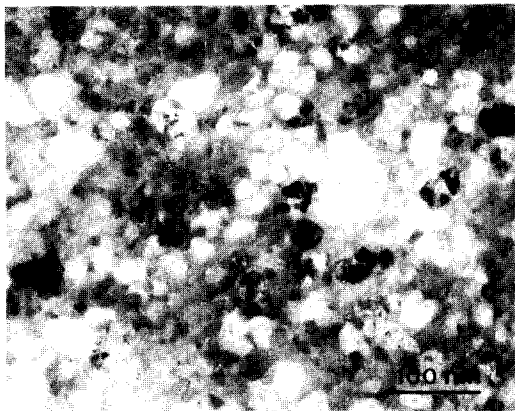


Fig. 7. TEM bright field micrograph of optimally annealed  $Nd_5Fe_{81}B_9Mo_3Cu_1Ga_1$  alloy.

금의 최적열처리조건에서의 미세조직사진이다. Fig. 7에서 평균 결정립크기는 약 30 nm이며, 이는 spring magnet의 자기특성에 부합되는 결정립크기임을 알 수 있다.

Table I은 본연구에서 조사된 합금의 최적열처리조건에서의 자기특성을 나타낸 것이다

Table I. The summarization of magnetic properties of Nd-Fe-B nanocrystalline.

alloys	density ( $\text{g/cm}^3$ )	$H_c$ ( $\text{kA/m}$ )	$4\pi M_r$ (T)	$(BH)_{max}$ ( $\text{kJ/m}^3$ )
$Nd_4Fe_{82}B_{10}Mo_3Cu_1$	7.69	178.5	1.18	70.1
$Nd_4Fe_{81}B_{10}Mo_3Cu_1Ga_1$	7.67	184.7	1.29	95.5
$Nd_4(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{81}B_{10}Mo_3Cu_1Ga_1$	7.73	143.3	1.36	70.8
$Nd_5Fe_{81}B_{10}Mo_3Cu_1Ga_1$	7.67	257.4	1.24	100.3

#### IV. 결 론

저 Nd 함유 ( $Fe_3B$ )-( $Nd_2Fe_{14}B$ )형 Nd-Fe-B 합금의 경자기특성을 개선하기 위하여  $Fe_3B$  기지상을 연자기특성이 우수한  $\alpha\text{-Fe}$ 로 변환시킨  $(\alpha\text{-Fe})-(Nd_2Fe_{14}B_1)$ 형 합금을 급속응고법을 이용하여 제조하였으며, Ga, Co 첨가 및 Nd 함유량 변화에 따른 자기특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

- 1)  $Nd_4Fe_{82}B_{10}Mo_3Cu_1$  합금에 Ga의 첨가는 잔류자화 및 각형성을 개선하나, Ga와 함께 Co의 치환은 잔류자화는 증가하나 보자력은 감소한다.
- 2)  $Nd_5Fe_{81}B_{10}Mo_3Cu_1Ga_1$  합금의 보자력은 Nd 함유량 증가에 의하여  $Nd_4Fe_{82}B_{10}Mo_3Cu_1$  합금에 비하여 증가하며, Ga의 첨가는 잔류자화를 증가시켜 경자기특성을 개선한다. Nd 함유량 증가에 따른 보자력의 증가는 경자성상인  $Nd_2Fe_{14}B_1$ 의 부피분율 증가에 기인한다.
- 3) 최적열처리온도인  $640^\circ\text{C}$ 에서  $Nd_5Fe_{81}B_9Mo_3Cu_1Ga_1$  합금의 보자력, 잔류자화 및 최대에너지적은 각각  $257.4 \text{ kA/m}$  ( $3.23 \text{ kOe}$ ),  $1.24 \text{ T}$  및  $100.3 \text{ kJ/m}^3$  ( $12.6 \text{ MGOe}$ )로 가장 우수하다.

#### 감사의 글

본 연구는 1996년도 대전산업대학교 학술연구조성비 지원에 의하여 수행되었습니다.

## 참고 문헌

- [ 1 ] R. Coehoorn, D. B. de Mooij and C. de Warrd, J. Magn. and Magn. Mater., **80**, 101(1989).
- [ 2 ] R. Coehoorn and C. de Warrd, J. Magn. and Magn. Mater., **83**, 228(1990).
- [ 3 ] A. Manaf, R. A. Buckley, and H. A. Davies, J. Magn. Mater., **128**, 302(1993).
- [ 4 ] W. Gong, G. C. Hadjipanayis, and R. I. Krause, J. Appl. Phys., **75**, 6649(1994).
- [ 5 ] J. Wecker, K. Schnitzke, H. Cerva, and W. Grogger, J. Appl. Phys., **76**, 563(1995).
- [ 6 ] R. Hasegawa and R. Ray, J. Appl. Phys., **49**, 4174(1978).
- [ 7 ] W. Koster, Key Engineering Materials, **13-15**, 281(1987).
- [ 8 ] 조용수, 김윤배, 김택기, 대한금속학회지, **33**, 1005(1995).
- [ 9 ] Y. S. Cho, Y. B. Kim, C. S. Kim, and T. K. Kim, IEEE Trans. Magn., **32**, 1964(1996).
- [10] Matsuura, S. Hirose, H. Yamamoto, S. Fujimura, and M. Sagawa, Appl. Phys. Lett., **46**, 308(1985)
- [11] J. Bauer, M. Seeger, Z. Zern, and H. Kronmüller, J. Appl. Phys., **80**, 1667(1996).
- [12] E. F. Kneller and H. Hawig, IEEE Trans. Magn., **27**, 3588(1991).

## Influence of Ga-Addition on the Magnetic Properties of $\alpha$ -Fe Based Nd-Fe-B Alloy

Duck-Ho Cho and Byung-Yeop Lee

*Taejon National University of Technology, Taejon 300-170*

Y. S. Cho

*Technical Research Center, Dongbu Steel Co., Ltd., Taejon 305-308*

(Received 6 February 1997, in final form 4 March 1997)

The nanocrystalline Nd-Fe-B alloys with low Nd content were prepared by rapid solidification technique. The alloys consist of both  $\alpha$ -Fe as the main phase and  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$  as a secondary phase and have an ultrafine grain structure of about 30 nm. The addition of Ga in  $\text{Nd}_4\text{Fe}_{82}\text{B}_{10}\text{Mo}_3\text{Cu}_1$  alloy increases remanence up to 1.29 T and improves squareness. The nanocrystalline  $\text{Nd}_5\text{Fe}_{81}\text{B}_9\text{Mo}_3\text{Cu}_1\text{Ga}_1$  alloy has a volume fraction of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$  phase of around 35 % due to the increase of Nd content and shows an improved coercivity. The remanence, coercivity and energy product of optimally annealed nanocrystalline  $\text{Nd}_5\text{Fe}_{81}\text{B}_9\text{Mo}_3\text{Cu}_1\text{Ga}_1$  alloy are 1.24 T, 257.4 kA/m (3.23 kOe), and  $100.3 \text{ kJ/m}^3$  (12.6 MGOe), respectively.