

α -Fe 기 Nd-Fe-B 급속응고합금의 자기특성

조용수 · 김윤배 · 박우식 · 김희태 · 김창석

한국표준과학연구원

대전직할시 유성구 도룡동 1, 305-606

김택기

충남대학교 공과대학 금속공학과

대전직할시 유성구 궁동 220, 305-764

(1994년 4월 30일 받음, 1994년 6월 9일 최종수정본 받음)

Nd 함유량을 4 at.%로 고정시킨 Nd-Fe-B 합금의 자기특성이 조사되었다. 급속응고된 $Nd_4Fe_{85.5}B_{10.5}$ 합금은 열처리에 의하여 α -Fe 연자성기지에 석출되며, $Nd_4Fe_{85.5}B_{10.5}$ 합금에 Mo, Nb, V 및 Cu의 첨가는 결정립을 미세화시켜 보자력을 향상시킨다. 그러나 α -Fe 결정립에 의한 각형성 열화는 잔류자화를 감소시킨다. $Nd_4Fe_{82}B_{10}M_3Cu_1$ ($M = Mo, Nb, V$) 합금에서 보자력은 $M = V < Nb < Mo$ 로 증가하며, $M = Mo$ 에서 2.7 kOe이고, 잔류자화는 $M = Mo < Nb < V$ 순으로 증가하며 $M = V$ 에서 1.35 T이다.

I. 서 론

최근 Nd-Fe-B계 희토류자석에 대한 연구 중, 낮은 희토류 함유량으로 인하여 화학적 안정성 및 경제성이 우수한 4~5 at.% Nd-18 at.% B-Fe 합금에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1]-[3]. 이와같은 Nd-Fe-B 합금은 급속응고법을 이용하여 비정질상으로 제작한 후 결정화시켜 제조되며, Fe_3B 연자성기지에 약 10% 부피분율의 $Nd_2Fe_{14}B_1$ 이 석출된 초미세결정립(10~20 nm) 구조를 갖는다. 이 합금은 연, 경자성상 사이의 교환상호작용에 의하여 고잔류자화를 나타내는 것으로 보고되고 있다[4]. 현재 희토류함유량이 적은 Nd-Fe-B 자석에 관한 연구는 Al, Si, Cu, Ga, V 등의 첨가에 의한 결정립미세화가 자기특성 개선에 미치는 영향에 대하여 진행되고 있다[5]. 그러나 E. F. Kneller[4]에 의해 계산된 (Fe_3B) - ($Nd_2Fe_{14}B_1$) 상을 갖는 합금의 이론적 최대 보자력은 결정립경이 10 nm일때 ~3.75 kOe로 보고되고 있다. 이로부터 이 합금의 자기특성을 개선하기 위해서는 보자력의 증가보다는 잔류자화의 개선이 더 효과적인 것으로 예상된다. 본 연구에서는 Fe_3B 보다 포화자화가 큰 α -Fe를 기지상으로 하는 새로운 Nd-Fe-B합금의 제조가능성 및 자기특성에 관하여 조사하였다. 이를 위하여 Fe_3B 기지상을 갖는 $Nd_4Fe_{77.5}B_{18.5}$ 및 $Nd_4Fe_{75.5}B_{20.5}$ 합금과 B의 함유량을 감소시키고 Fe 함유량을 증가시킨 $Nd_4Fe_{85.5}B_{10.5}$ 합금을 제조하였다. 또한, 결정립미세화 효과를 조사하기 위하여 $Nd_4Fe_{82}B_{10}M_3Cu_1$ ($M = Mo, Nb, V$)

합금을 제조하였다.

II. 실험방법

$Nd_4Fe_{96-x}B_x$ ($x = 10.5, 18.5, 20.5$) 및 $Nd_4Fe_{82}B_{10}M_3Cu_1$ ($M = Mo, Nb, V$) 조성의 모합금은 3 N이상의 Fe, Nd, Mo, V와 Fe-20 wt.% B, 66.9 wt.% Nb-Fe를 각각 평량한 후, 아크로를 이용하여 Ar가스 분위기 중에서 제조하였다. 제조된 모합금을 리본형상의 비정질로 제조하기 위하여 단롤 급속응고장치를 이용하였다. 급속응고시 Cu롤의 표면속도는 35 m/s였으며, Ar가스 분위기 중에서 행하였다. 열처리는 제조된 비정질합금을 약 1×10^5 Torr의 진공하에서 석영관에 밀봉한 후 620 °C에서 720 °C까지 20 °C 간격으로 10분간 행하였다. 자기특성은 펄스자석을 이용하여 약 8 T에서 착자시킨 후, 진동시편 마그네토미터(VSM, LDJ model 9600)를 이용하여 7 kOe의 자장하에서 측정하였다. 상분석은 X-선회절장치를 이용하였다.

III. 결과 및 고찰

급속응고법으로 제작된 비정질 $Nd_4Fe_{96-x}B_x$ ($x = 10.5, 18.5, 20.5$)를 열처리한 후 열처리온도에 따른 보자력의 변화를 조사한 결과는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보자력은 B의 함유량이 증가할수록 개선됨을 알 수 있다. 즉, $x = 20.5$ 의 보자력은 680 °C, 10분 열

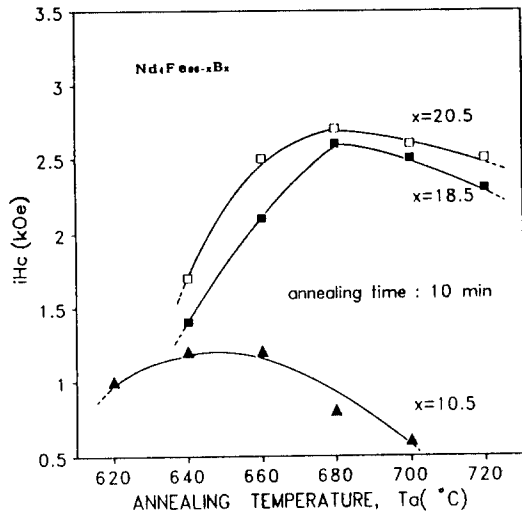


Fig. 1. Coercivities of $Nd_4Fe_{96-x}B_x$ melt-spun alloys as a function of annealing temperature.

처리조건에서 2.7 kOe이며, $x = 10.5$ 의 보자력은 640 °C, 10분 열처리조건에서 1.2 kOe로 이들 합금에 비하여 매우 낮다. 그림 2는 $Nd_4Fe_{96-x}B_x$ 합금의 최적열처리조

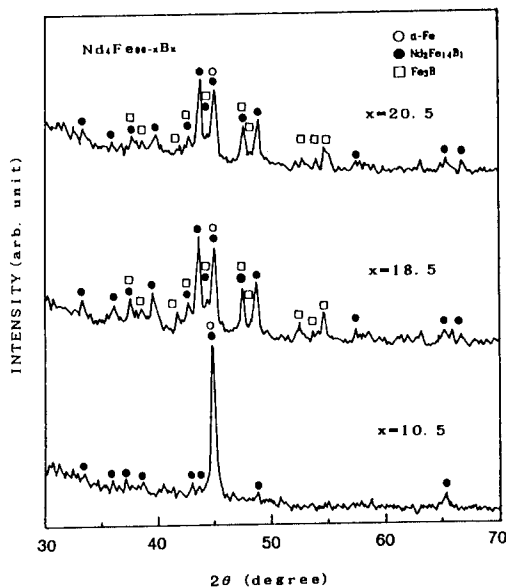


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $Nd_4Fe_{96-x}B_x$ melt-spun alloys annealing at optimum annealing conditions.

건에서의 X-선회절시험 결과이다.

그림 2에서 $x = 18.5$, 및 20.5 의 경우 연자성인 Fe_3B 와 α -Fe가 주상으로 형성되며 $Nd_2Fe_{14}B_1$ 이 소량 석출됨을 알 수 있다. 그러나 $x = 10.5$ 의 경우 주상으로써 α -Fe이 형성되고 경자성 $Nd_2Fe_{14}B_1$ 이 소량으로 석출됨을 알 수 있다. 그림 2의 결과로부터 $x = 10.5$ 의 경우 이미 보고된 $(Fe_3B)-(Nd_2Fe_{14}B_1)$ 상의 형성과정[4]과는 달리 비정질상에서 결정화 초기단계부터 α -Fe가 석출되어 기지상으로 형성되며 잔류비정질상으로부터 $Nd_2Fe_{14}B_1$ 이 석출되는 것으로 사료된다. 이와같은 결과로부터 그림 1에서 $x = 10.5$ 의 보자력감소는 α -Fe 기지상의 형성에 의한 것으로 판단된다. 이는 Fe-B계 비정질 합금의 결정화과정의 연구결과로부터 고찰이 가능하다. Fe-B계 비정질합금에서 B의 함유량 증가는 결정화온도를 증가시키며, 초기 결정상의 변화를 유발시키는 것으로 보고되고 있다[6]. 즉, Fe-B비정질합금의 1차 결정화온도에서 2시간 열처리한 경우 $B/Fe = 13/87$ 이하의 조성에서는 α -Fe만이 형성되며, $x = 18.5, 20.5$ 에서의 B/Fe 와 거의 같은 $B/Fe = 25/75$ 에서는 Fe_3B 만이 형성되는 것으로 보고되고 있다[6]. 그러므로 B/Fe 의 증가는 결정화온도 증가와 초기결정상의 변화를 일으키며, 이로 인하여 본 연구에서의 열처리조건에 따른 결정립크기에 영향을 주는 것으로 사료된다. 따라서 최적열처리 조건에서 α -Fe를 기지상으로 하는 $Nd_4Fe_{85.5}B_{10.5}$ 합금의 보자력 감소는, 보자력에 결정적인 영향을 미치는 $Nd_2Fe_{14}B_1$ 이 석출되는 온도에서의 α -Fe 결정립크기가 Fe_3B 결정립에 비하여 증가하여 $Nd_2Fe_{14}B_1$ 상 사이의 거리증가에 의한 exchange coupling 효과가 감소되었기 때문에 사료된다. 그림 3은 최적열처리 조건에서 $Nd_4Fe_{96-x}B_x$ 합금의 감자곡선을 나타낸 것이다.

일반적인 NdFeB 합금과는 달리 저희토류를 함유하는 합금은 경자성상인 $Nd_2Fe_{14}B_1$ 의 비가역자화가 시작되는 자장(nucleation field for irreversible magnetization reversal) 이하에서 가역자화가 나타난다[4]. 이와 같은 가역자화의 범위는 경자성상의 부피분율, 연자성상과 경자성상의 포화자화비 및 연자성상의 결정립크기로 결정되어진다. 따라서 그림 3의 결과에서 경자성상의 부피분율 및 연자성상과 경자성상의 포화자화비가 거의 같다고 가정하면, $x = 10.5$ 합금의 경우 감자곡선의 열화는 위에서 고찰된 α -Fe 결정립 크기의 증가에 의한 가역자화영역의 증가에 기인하는 것으로 사료된다. 이상의 결과로부터 α -Fe기지상이 형성된 $Nd_4Fe_{85.5}B_{10.5}$ 합금의 자기특성을 개선하기 위하여는 먼저, $Nd_2Fe_{14}B_1$ 상이 형성되는 열처리온도에서 α -Fe의 결정립을 미세화하여

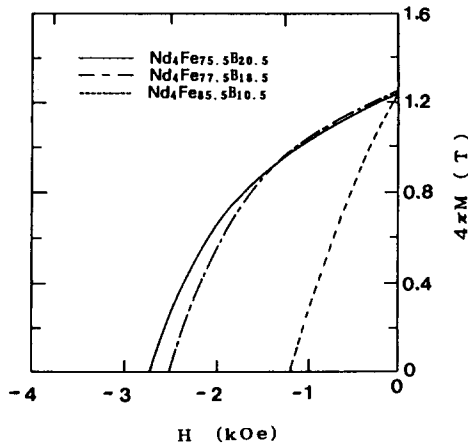


Fig. 3. Demagnetization curves of $Nd_4Fe_{96-x}B_x$ alloys annealed at optimum conditions.

$Nd_2Fe_{14}B_1$ 상 사이의 거리를 감소시키므로써 exchange coupling 효과를 증대시키는 것이 매우 중요한 것으로 판단된다. 따라서 Fe기 비정질합금의 결정화 과정에서 α -Fe결정립을 미세화시키는 것으로 보고된[7] Mo, Nb, V, Cu 등을 첨가한 비정질 $Nd_4Fe_{82}B_{10}M_3Cu_1$ ($M = Mo, Nb, V$) 합금을 제조한 후 열처리에 따른 자기특성을 조사하였다. 그림 4는 $Nd_4Fe_{82}B_{10}M_3Cu_1$ ($M =$

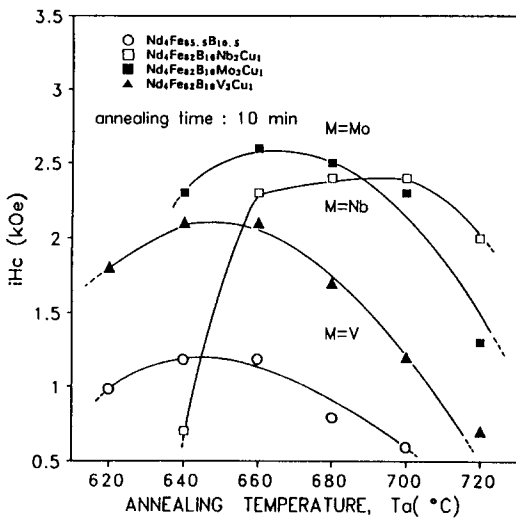


Fig. 4. Coercivities of $Nd_4Fe_{82}B_{10}M_3Cu_1$ ($M = Mo, Nb, V$) melt-spun alloys as a function of annealing temperature.

Mo, Nb, V) 합금의 열처리 온도에 따른 보자력의 변화를 조사한 결과이다.

그림 4에서 $Nd_4Fe_{82}B_{10}M_3Cu_1$ ($M = Mo, Nb, V$) 합금의 보자력은 $M = V < Nb < Mo$ 순으로 $Nd_4Fe_{85.5}B_{10.5}$ 합금보다 전체적으로 증가하였으며, $M = Mo$ 의 경우 $660^\circ C$, 10분 열처리 조건에서 2.7 kOe로 $Nd_4Fe_{85.5}B_{10.5}$ 합금의 보자력보다 2배 이상 증가한 값이다. 이와같은 결과로부터 $Nd_2Fe_{14}B_1$ 상이 형성되는 온도에서 Nb, Mo, V, Cu의 첨가에 의한 α -Fe 기지상의 결정립미세화는 $Nd_2Fe_{14}B_1$ 경자성상 사이의 거리를 감소시키고, 이로 인하여 exchange coupling 효과가 증가하여 보자력이 향상되는 것으로 판단된다. 그림 5는 $Nd_4Fe_{82}B_{10}M_3Cu_1$ ($M = Mo, Nb, V$) 합금의 열처리온도에 따른 잔류자화의 변화를 나타낸 것이다.

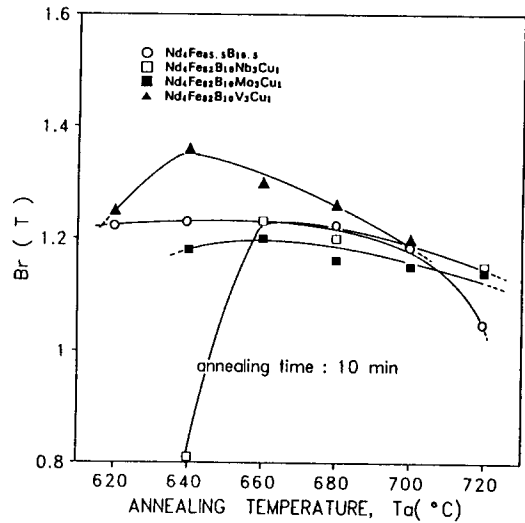


Fig. 5. Remanences of $Nd_4Fe_{82}B_{10}M_3Cu_1$ ($M = Mo, Nb, V$) melt-spun alloys as a function of annealing temperature.

그림 5에서 잔류자화는 $M = Mo < Nb < V$ 순으로 증가하며 $M = V$ 의 경우 $640^\circ C$, 10분 열처리조건에서 1.35 T로 가장 우수하다. 그림 4 및 5의 결과로부터 최적열처리조건에서 $Nd_4Fe_{82}B_{10}M_3Cu_1$ ($M = Mo, Nb, V$) 합금의 최대에너지적, $(BH)_{max}$ 를 조사한 결과, $M = V, Mo$ 일때 $9 MG \cdot Oe$ 로 가장우수하다. 이는 $(Fe_3B)-(Nd_2Fe_{14}B_1)$ 합금의 $12 MG \cdot Oe$ 보다 감소된 값이다. 이와 같은 결과는 그림 6의 자기이력곡선의 비교에 나타난 바와 같이 잔류자화 감소에 의한 각형성의 열화에 기인하는 것으로 고찰할 수 있다. 따라서 향후 α -Fe 연자성기지를 갖

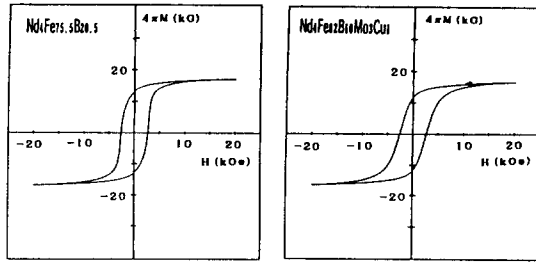


Fig. 6. Hysteresis curves of $Nd_4Fe_{75.5}B_{20.5}$ and $Nd_4Fe_{82}B_{10}M_3Cu_1$ melt-spun alloys.

는 저희토류 Nd-Fe-B계 합금의 연구는 잔류자화 증가에 의한 각형성 증가에 관한 연구가 수행되어야 할 것으로 사료된다.

IV. 결 론

최근 개발된 저희토류합금의 Fe_3B 연자성 기지상을 포화자화가 높은 α -Fe로 변환시킨 (α -Fe)-($Nd_2Fe_{14}B_1$) 합금의 제조 가능성 및 자기특성을 조사한 결과, α -Fe 연자성 기지상의 제조가 가능한 $Nd_4Fe_{85.5}B_{10.5}$ 합금의 경우 최적 열처리 조건에서 α -Fe 결정립경의 증가로 인하여 자기특성은 열화된다.

$Nd_4Fe_{85.5}B_{10.5}$ 합금의 자기특성을 개선하기 위하여 제조된 $Nd_4Fe_{82}B_{10}M_3Cu_1$ ($M = Mo, Nb, V$) 합금의 경

우, 첨가원소에 의한 결정립미세화로 인하여 보자력이 증가하며, $M = Mo$ 의 경우 2.7 kOe로 가장 우수하다. 또한 $Nd_4Fe_{82}B_{10}M_3Cu_1$ ($M = Mo, Nb, V$) 합금의 잔류자화는 $M = Mo < Nb < V$ 로 증가하며, $M = V$ 합금에서 1.35 T로 가장 우수하다. 그러나 $M = Mo$ 인 경우 낮은 잔류자화로 인한 각형성 열화로 $M = V$ 인 경우 낮은 보자력(2 kOe)으로 인하여 $(BH)_{max}$ 는 각각 9 MG·Oe였다.

참 고 문 헌

- [1] R. Coehoorn, D. B. de Mooji and C. de Warrd, J. of Magn. and Magn. Mater., **80**, 101(1989).
- [2] R. Coehoorn and C. de Warrd, J. of Magn. and Magn. Mater., **83**, 228(1990).
- [3] W. Coene, F. Hakkens, R. Coehoorn, D. B. de Mooji and C. de Warrd, J. of Magn. and Magn. Mater., **96**, 189(1991).
- [4] E. F. Kneller, IEEE Trans. Mag., **27**, 3588 (1991).
- [5] H. Kanekiyo, M. Uehara and S. Hiroswa, IEEE Trans. Mag. **29**(6), (1993).
- [6] R. Hasegawa and R. Ray, J. Appl. Phys., **49** (7), 4174(1978).
- [7] Y. Yoshizawa, S. Oguma, and K. Yamauchi, J. Appl. Phys., **64**(10), 6044(1988).

Magnetic Properties of α -Fe Based Nd-Fe-B Melt-Spun Alloys

Y. S. Cho, Y. B. Kim, W. S. Park, H. T. Kim, 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 30 April 1994, in final form 9 June 1994)

The magnetic properties of Nd-Fe-B alloys of containing 4 at.% Nd have been studied for the development of new type rare-earth magnets. The amorphous phase of a melt-spun $Nd_4Fe_{85.5}B_{10.5}$ alloy is transformed into the phases which have a small amount of $Nd_2Fe_{14}B_1$ in α -Fe matrix by annealing above their crystallization temperature. The addition of Mo, Nb, V or Cu to $Nd_4Fe_{85.5}B_{10.5}$ alloy results in the reduction of grain size and the subsequent improvement of the coercivity. The coercivity of $Nd_4Fe_{82}B_{10}M_3Cu_1$ ($M = Mo, Nb, V$) alloys increases in the order of $M = V < Nb < Mo$ and shows the highest value of 2.7 kOe when $M = Mo$. On the other hand, the remanence of these alloys shows the opposite trend and the most improved value of 1.35 T is observed when $M = V$.