

# $Nd_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{90-x}B_6Nb_3Cu_1$ ( $x = 3, 4, 5$ ) 초미세결정립합금의 자기특성

조용수

동부제강주식회사 기술연구소  
대전광역시 유성구 문지동 103-2, 305-380

김만중 · 千正男\* · 김택기

충남대학교 공과대학 금속공학과  
대전광역시 유성구 궁동 220, 305-764

\*中國 吉林大學 物理學科

박우식 · 김윤배

한국표준과학연구원 전자기연구실  
대전광역시 유성구 도룡동 1, 305-606

(1995년 9월 14일 받음, 1995년 10월 2일 최종수정본 받음)

B의 함유량을 6 at% 고정하고 Nd함유량을 3~5 at%로 변화시킨  $\alpha$ -Fe계 Nd-Fe-B 합금의 자기특성이 조사되었다. 급속응고법으로 제조된  $Nd_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{90-x}B_6Nb_3Cu_1$  ( $x = 3, 4, 5$ ) 비정질합금은 열처리에 의하여 초미세 결정립으로 결정화하며, Nd의 함유량에 따라 잔류자화 및 보자력이 변한다.  $x = 3$ 의 경우 최적열처리조건에서  $\alpha$ -Fe(Co) 부피분율의 증가로 잔류자화는 증가하나, 보자력은 감소한다. 그러나 Nd 함유량의 증가는  $Nd_2(Fe, Co)_{14}B$  부피분율의 증가로 인하여 잔류자화는 감소하나 보자력은 향상된다. 640 °C, 10 min 열처리조건에서  $Nd_5(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{85}B_6Nb_3Cu_1$ 의 결정립크기는 약 20 nm이며, 잔류자화, 보자력 및 최대에너지적은 각각 1.35 T, 219 kA/m (2.75 kOe) 및 129 kJ/m<sup>3</sup> (16.2 MGoe)으로 가장 우수하다.

## I. 서 론

최근 낮은 Nd 함유량을 갖는 Nd-Fe-B계 희토류자석에 대한 연구에서 포화자화가 큰 연자성상과 결정자기 이방성이 큰 경자성상의 교환상호작용에 의해 고 잔류자화와 고 에너지적을 나타내는 새로운 영구자석이 보고되고 있다[1~2]. 이 합금은 급속응고한 후 결정화시켜 제조되며, Fe<sub>3</sub>B 연자성상과 약 10% 부피분율의 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 경자성상의 초미세 결정립(10~20 nm)으로 구성되어 있다[2]. 또한 이와 같은 합금에 Al, Si, Co, Cu, Ga, Ag, Au 등을 첨가하여 결정립을 더욱 미세화함으로써 경질자기특성을 개선하려는 연구가 활발히 진행되고 있다[3]. 한편, 급속응고법으로 제조된 Fe-B계 비정질합금에서 B의 함유량이 13 at% 이하인 경우, 초기결정화 과정에서 결정상으로 오직  $\alpha$ -Fe만이 석출됨이 보고되었다[4]. 이를 이용하여 Fe<sub>3</sub>B 보다 연자기특성이 우수한  $\alpha$ -Fe를 주상으로 하는 ( $\alpha$ -Fe) - (Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B) 초미세결정립합금의 제조가능성 및 경질자기특성이 연구되어졌다[5]. 이는 B의 함유량을 10 at%까지 감소시키고 Mo, Nb, V,

및 Cu를 첨가한 Nd<sub>4</sub>Fe<sub>82</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>10</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> 초미세결정립합금으로 (Fe<sub>3</sub>B) - (Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B)<sub>1</sub>형 합금에 비하여 자기특성이 향상되었음을 보고하였다[6].

본 연구에서는  $\alpha$ -Fe를 지지상으로 하는 Nd<sub>4</sub>Fe<sub>74</sub>Co<sub>8</sub>B<sub>10</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> 합금[6]의 B의 함유량을 6 at%까지 감소시켜 고정하고 Nd와 (Fe, Co) 함유량을 변화시킨  $Nd_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{90-x}B_6Nb_3Cu_1$  ( $x = 3, 4, 5$ ) 합금을 설계하여 spring magnet의 제조 가능성 및 Nd 함유량 변화에 따른 자기특성을 조사하였다.

## II. 실험방법

$Nd_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{90-x}B_6Nb_3Cu_1$  ( $x = 3, 4, 5$ ) 합금을 아크로를 이용하여 Ar가스 분위기 중에서 모합금을 제조한 후, Cu 단물 급속응고장치를 이용하여 리본형상의 비정질시료를 제조하였다. 이때 급속응고는 Ar가스 분위기 중에서 행하였으며, Cu물의 표면속도는 35 m/s이었다. 제조된 비정질합금을 약  $1 \times 10^{-5}$  Torr의 진공 하에서 석영관에 밀봉한 후 620 °C에서 720 °C까지 20 °C 간격으

로 10분간 행하였다. 자기특성은 펄스자석을 이용하여 약 8 T에서 착자시킨 후에 진동시편마그네토미터(VSM, LDJ model 9600)를 이용하여 7 kOe의 자장 하에서 측정하였다. 열자화곡선(thermomagnetization curve) 측정은 진동시편 마그네토미터를 이용하여  $1 \times 10^{-5}$  Torr의 진공을 유지한 후, 2 kOe의 자장 하에서 상온부터 800 °C까지 5 °C/min의 승온속도로 측정하였다. 열분석은 시차열분석계(DTA, Thermal Science PL-SPA1500)를 사용하였으며, 열자화곡선과 비교하기 위하여 승온속도를 5 °C/min으로 하였다. 상분석 및 미세조직관찰을 위하여 X-선회절장치(XRD, Rigaku 2028)와 투과전자현미경(TEM, Hitachi H 9000)을 사용하였다.

### III. 결과 및 고찰

(Fe<sub>3</sub>B) - (Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B)형 Nd - Fe - B합금에 비하여 B와 Nd 양을 현저히 감소시키고 Nb과 Cu를 소량 첨가한 Nd<sub>x</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>90-x</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> (x = 3, 4, 5) 합금은 급속응고에 의하여 전체적으로 비정질상이 형성되었으며, X-선회절장치를 이용하여 이를 확인하였다. Fig. 1은 Nd<sub>x</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>90-x</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> (x = 3, 4, 5) 비정질합금의 결정화 거동을 조사하기 위하여 시차열분석계(Differential Thermal Analyzer)로 측정된 실험결과이다.

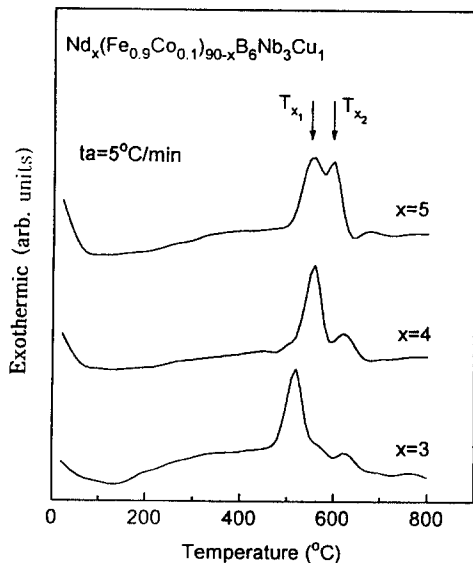


Fig. 1. DTA curves of Nd<sub>x</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>90-x</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> (x = 3, 4, 5) melt-spun alloys.

Fig. 1에서 Nd<sub>x</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>90-x</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> (x = 3, 4, 5) 합금은 2개의 피크가 관찰되는 것으로 보아 2단계에 걸쳐 결정화가 일어남을 알 수 있다. Nd의 함유량이 증가할수록 1단계 결정화온도는 증가하나 2단계 결정화온도는 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 Nd의 양에 따라 1단계 결정화 과정에서 단상이 출현하는 primary crystallization에서 두상이 동시에 출현하는 eutectic crystallization[7]으로 결정화과정이 변하는 것으로 추측된다. 또한 Nd의 함유량이 증가할 수록 2차 피크 크기가 증가하는 경향을 나타낸다. Nd<sub>x</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>90-x</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> 비정질합금의 열적자화거동을 조사하기 위하여 열자곡선을 조사한 결과는 Fig. 2와 같다.

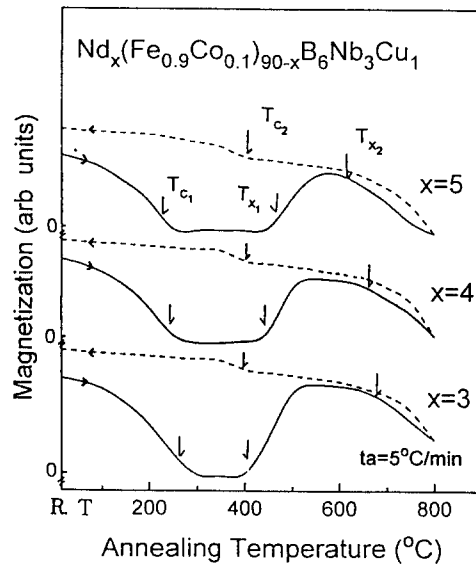


Fig. 2. The thermomagnetization curves of Nd<sub>x</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>90-x</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> (x = 3, 4, 5) melt-spun alloys.

약 270 °C의 T<sub>c1</sub>에서 Nd<sub>x</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>90-x</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> 비정질상의 Curie 온도로 예상되는 자화 변태점이 나타난 후, 약 420 °C 이상의 T<sub>x1</sub>에서 자화가 급격하게 증가한다. 이는 비정질상의 결정화에 의한 강자성상의 석출에 기인하는 것으로 판단된다. 약 650 °C 부근의 T<sub>x2</sub>에서의 자화 변화는 2단계 결정화에 의한 것으로 사료되며, Fig. 2에 나타나는 T<sub>x1</sub>, T<sub>x2</sub> 자화변태점 온도는 Fig. 1의 결정화온도와 거의 일치함을 알 수 있다. 한편, 냉각곡선 상의 약 400 °C의 T<sub>c2</sub>에서의 자화변화는 Nd<sub>2</sub>(Fe, Co)<sub>14</sub>B의 Curie온도로 추정된다. Fig. 2의 T<sub>c2</sub> < T<sub>x1</sub>의 결과로부터 1단계 결정화 과정에서 나타나는 상이 연자성상인

$\alpha$ -Fe(Co) 임을 추정되며, 2단계에서 나타나는 상은 경자성상인  $Nd_2(Fe, Co)_{14}B$ 으로 추측된다. Fig. 2의 결과를 고찰하기 위하여,  $Nd_4(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{86}B_6Nb_3Cu_1$  합금 열자화 곡선상의  $T_{x1}$  및  $T_{x2}$  직상의 온도에서 급냉한 후 자기이력곡선을 측정할 결과는 Fig. 3과 같다.

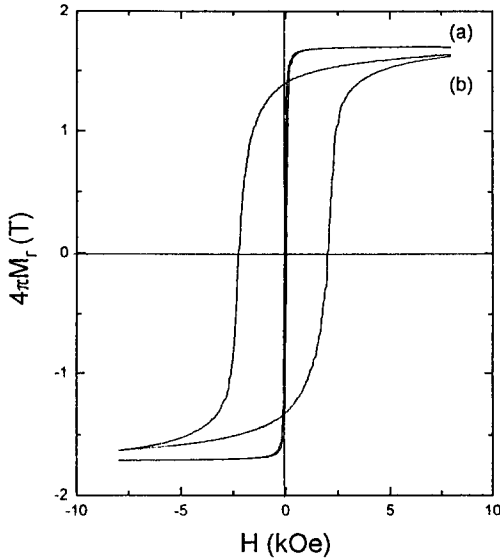


Fig. 3. The hysteresis curves of  $Nd_4(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{86}B_6Nb_3Cu_1$  melt-spun alloys annealed above a)  $T_{x1}$  and b)  $T_{x2}$ .

Fig. 3에서 (a)의 경우 연자성상의 자기이력곡선으로  $T_{x1}$ 에서 생성된 상이  $\alpha$ -Fe(Co)임을 알 수 있다. 한편, Fig. 2의  $T_{x2}$  이상에서의 자화온도곡선은 냉각곡선과 다른 경향으로 감소한다. 이는  $\alpha$ -Fe(Co)상의 석출 후, 잔류 비정질상으로부터  $Nd_2(Fe, Co)_{14}B$  상의 형성시  $Nd_2(Fe, Co)_{14}B$  상으로 천이금속의 확산에 의한 연자성상의 감소가 원인인 것으로 사료된다. Fig. 4는  $Nd_4(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{86}B_6Nb_3Cu_1$  합금을 680 °C에서 열처리한 후 XRD를 이용하여 분석한 결과이다.

Fig. 4의 X-선회절실험 결과로부터  $\alpha$ -Fe(Co)와  $Nd_2(Fe, Co)_{14}B$ 의 상만이 존재하는 것으로 분석되며,  $x = 3, 5$ 의 결과도 같은 경향이다. 이상의 결과에서 고찰된 바와 같이 B의 함유량을 6 at%를 감소시킨  $Nd_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{90-x}B_6Nb_3Cu_1$  합금의 경우도 연자성상인  $\alpha$ -Fe(Co)과 소량의  $Nd_2(Fe, Co)_{14}B$  경자성상으로 구성되어 있음을 알 수 있다. Fig. 5는  $Nd_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{90-x}B_6Nb_3Cu_1$  급속응고합금의 열처리온도에 따른 보자력의 변화를 나타낸 것이다.

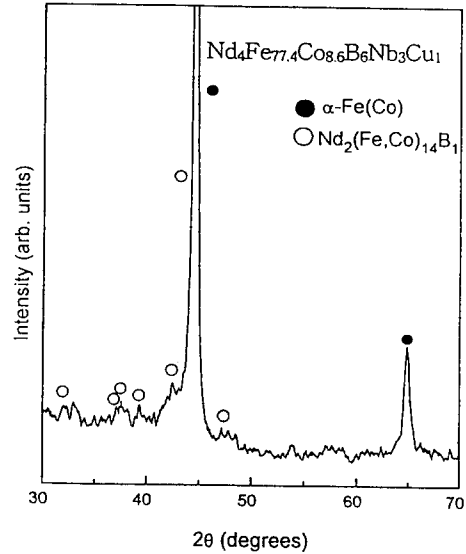


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of an optimally annealed  $Nd_4(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{86}B_6Nb_3Cu_1$  melt-spun alloy.

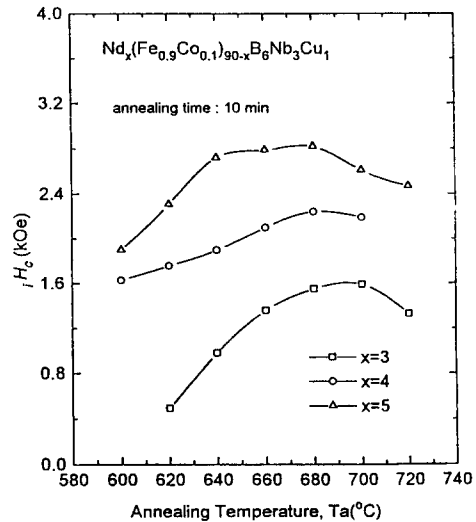


Fig. 5. Variations of the coercivities of  $Nd_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{90-x}B_6Nb_3Cu_1$  ( $x = 3, 4, 5$ ) melt-spun alloys as a function of annealing temperature.

Fig. 5에서 Nd의 함유량이 증가할수록 보자력은 전체적으로 증가한다. 이와 같은 결과는 Nd 함유량이 증가함에 따라  $Nd_2(Fe, Co)_{14}B$  상의 전체 부피분율이 증가하였기 때문으로 사료된다. 즉, E. F. Kneller의 exchange

spring magnets의 이상적인 모델[2]로 부터, Nd<sub>2</sub>(Fe, Co)<sub>14</sub>B 상의 부피분율이 10 %이상 증가하면 Nd<sub>2</sub>(Fe, Co)<sub>14</sub>B 결정립 최인접 주위에 Nd<sub>2</sub>(Fe, Co)<sub>14</sub>B 결정립이 존재할 확률이 증가하고, 이에 따른 Nd<sub>2</sub>(Fe, Co)<sub>14</sub>B 결정립 간의 교환상호작용이 증가하여 보자력은 증가하나 잔류자화는 감소할 것으로 예상된다. 반면에 Nd의 양이 감소하여 Nd<sub>2</sub>(Fe, Co)<sub>14</sub>B 결정립 주위에 α-Fe(Co) 결정립이 존재할 확률이 증가하고, α-Fe(Co) 결정립과 Nd<sub>2</sub>(Fe, Co)<sub>14</sub>B 결정립 사이에서 이상적인 spring magnet과 같은 교환상호작용이 일어날 확률이 감소하면, 보자력은 감소하나 연자성상의 고포화자화 특성에 의하여 잔류자화는 증가할 것으로 판단된다. Fig. 6은 Nd함유량의 증가에 따른 잔류자화 변화를 나타낸 것이다.

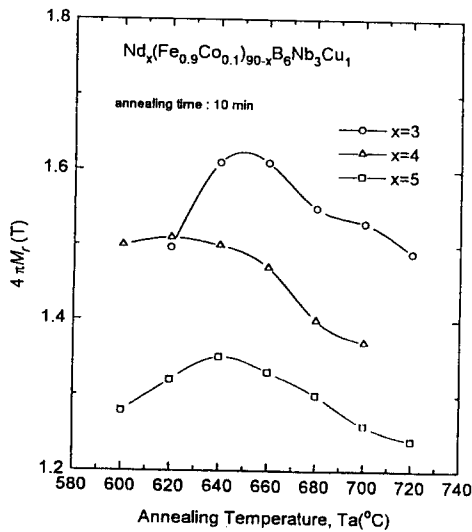


Fig. 6. Variations of the remanences of Nd<sub>x</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>90-x</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> (x = 3, 4, 5) melt-spun alloys as a function of annealing temperature.

Fig. 6의 결과는 위에서 고찰된 바와 같이 Nd의 함유량이 증가할 수록 잔류자화가 감소하는 경향을 나타낸다. Fig. 7은 Nd<sub>x</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>90-x</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> 합금의 최적열처리 조건에서의 자기이력곡선을 나타낸 것이다.

전체적으로 각형성(squareness)이 우수하며, x = 3의 최대에너지적, (BH)max는 12.6 MGOe, x = 4의 경우 15.7 MGOe, 그리고 x = 5의 경우 16.2 MGOe을 나타낸다. 이와 같은 결과로 부터 Nd<sub>x</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>90-x</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> 합금의 경우 연자성상과 경자성상의 상구성 비율이 x = 5에서 이상적인 spring magnets에 가깝다는

것을 추측할 수 있다. Fig. 8은 Nd<sub>4</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>86</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> 합금을 최적조건에서 열처리한 후 TEM으로 미세구조를 관찰한 결과이다.

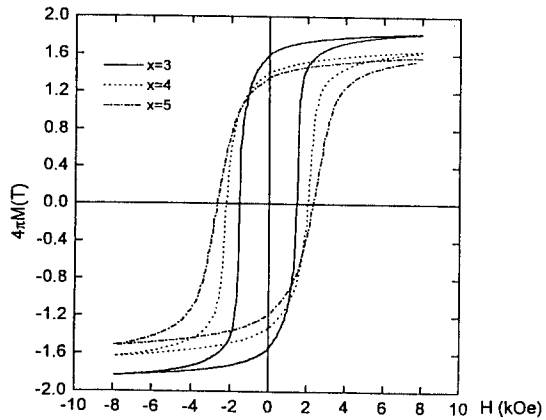


Fig. 7. The hysteresis curves of an optimally annealed Nd<sub>x</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>90-x</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> (x = 3, 4, 5) melt-spun alloys.

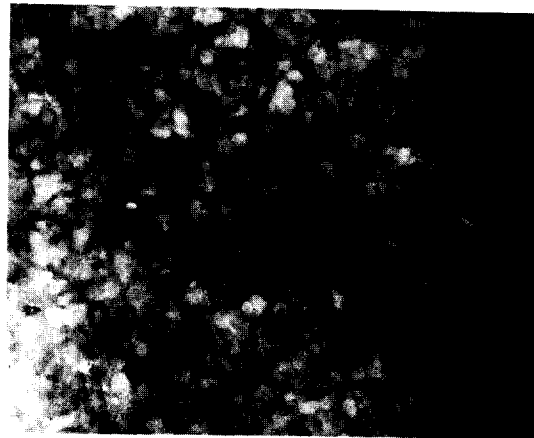


Fig. 8. TEM bright field micrographs of optimally annealed Nd<sub>4</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>86</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> melt-spun alloy.

Fig. 8로 부터 평균 결정립크기는 약 20 nm이며, 이는 spring magnet의 자기특성에 부합되는 결정립크기임을 알 수 있다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 B의 함유량을 6 at%로 고정시키고 Nd와 (Fe, Co)의 함유량을 변화시킨 Nd<sub>x</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>)<sub>90-x</sub>B<sub>6</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> (x = 3, 4, 5) 합금을 제조하여 상구성에 따른

자기특성을 조사하였다.  $Nd_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{90-x}B_6Nb_3Cu_1$  ( $x = 3, 4, 5$ ) 합금에서 Nd 함유량이 증가함에 따라  $Nd_2(Fe, Co)_{14}B$  상의 부피분율이 증가하여 spring magnet의 연자성상과 경자성상의 이상적인 부피분율에 접근하므로 자기특성이 개선된다. 최적열처리온도인 640 °C에서  $Nd_5(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{85}B_6Nb_3Cu_1$  합금의 보자력, 잔류자화 및 최대에너지적은 각각 219 kA/m (2.75 kOe), 1.35 T 및  $129 \text{ kJ/m}^3$  (16.2 MGOe)로 가장 우수하다. 이는 기존에 개발된  $\alpha-Fe(Co)$ 기  $Nd_4Fe_{82}Co_8B_{10}Nb_3Cu_1$  합금보다 자기특성이 개선된 우수한 저 Nd함유 Nd-Fe-B합금이다.

### 참 고 문 헌

[1] R. Coehoorn, D. B. de Mooji and C. de Warrd,

J. Magn. Magn. Mater., **80**, 101(1989).  
 [2] E. F. Kneller and H. Hawig, IEEE Trans. Mag., **27**, 3588(1991).  
 [3] S. Hirose, H. Kanekiyo, and M. Uehara, J. Appl. Phys. **73**(10), (1993).  
 [4] R. Hasegawa and R. Ray, J. Appl. Phys., **49**, 4174(1978).  
 [5] 조용수, 김윤배, 박우식, 김희태, 김창석, 김택기, 한국자기학회지, **4**(2), 122(1994).  
 [6] 조용수, 김윤배, 박우식, 김창석, 김택기, 한국자기학회지, **5**(1), 38(1995).  
 [7] Uwe K ster, Key Engineering Materials, **13-15**, 281(1987).

## Magnetic Properties of $Nd_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{90-x}B_6Nb_3Cu_1$ ( $x = 3, 4, 5$ ) Nanocrystalline Alloys

Y. S. Cho,

*Technical Research Institute, Bongbu Steel Co., Ltd., Taejon 305-380*

M. J. Kim, Z. N. Qian\*, T. K. Kim

*Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University,*

*Taejon 305-764*

*\*Department of Physics, Jilin University*

W. S. Park, Y. B. Kim

*Korea Research Institute of Standars and Science Deadok Science Town, Taejon 305-628*

(Received 14 September 1995, in final form 2 October 1995)

Magnetic properties of  $Nd_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{90-x}B_6Nb_3Cu_1$  ( $x = 3, 4, 5$ ) melt-spun alloys with 6 at% B content were studied aiming for finding out a new  $\alpha-Fe$  based Nd-Fe-B nanocrystalline alloy with good hard magnetic properties.  $Nd_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{90-x}B_6Nb_3Cu_1$  melt-spun alloys prepared by RSP crystallized to nanocrystalline phase. An optimally annealed  $Nd_3(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{87}B_6Nb_3Cu_1$  melt-spun alloys had larger volume ratio of  $\alpha-Fe(Co)$  than that of higher Nd content alloy and showed high remanence of about 1.6 T. On the contrary, the increase of Nd content in  $Nd_x(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{90-x}B_6Nb_3Cu_1$  alloys gave rise to gradual increase of an amount of  $Nd_2(Fe, Co)_{14}B$  phase and improved coercivity. An optimally annealed  $Nd_5(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{85}B_6Nb_3Cu_1$  alloy showed the most improved hard magnetic properties. The remanence, coercivity and energy product of the alloy were 1.35 T, 219 kA/m (2.75 kOe), and  $129 \text{ kJ/m}^3$  (16.2 MGOe), respectively.