

Hot Press 및 Die-Upset 법에 의해 제조된 Nd-Fe-B-Co 자석의 자기적 특성

이경섭 · 김용성 · 서수정 · 박현순

성균관대학교 공과대학 금속공학과

수원시 장안구 천천동 440-746

박 찬

부경대학교 공과대학 재료공학과

(1996년 12월 6일 받음, 1997년 2월 24일 최종수정본 받음)

급속응고된 $(Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60})_{100-x}Co_x$ ($x=0, 1, 2, 3$) 리본의 열처리 온도에 따른 자기적 특성, 상변화, 미세조직의 변화에 대해 연구하였다. Co의 첨가로 인해 $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 결정입도가 균일해졌으며, Nd-rich 상들이 입계에 잘 분포됨으로써 보자력($i; H_c$)이 향상되어 $x=2$ 에서 최대 20.3 kOe를 얻었다. 이와 같은 미량의 Co에 의한 보자력 향상의 효과는 고온성형을 요하는 hot-press 및 die-upset에서도 동일하게 나타났으며 최대의 보자력은 $x=2$ 에서 hot press 시에 16.9 kOe, die-upset 시에 15.12 kOe 이다.

I. 서 론

경자성상인 $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 Fe를 Co로 치환함으로써 큐리온도를 증가시킬 수 있다는 것은 잘 알려져있다[1-4]. 하지만 분말야금법에 의하여 제조된 Nd-Fe-B 자석에 Co를 첨가하면 역자구 핵생성 site로 작용하는 석출상이 형성됨으로써 보자력을 저하시키는 단점을 안고 있다[5].

급속응고형 Nd-Fe-B 자석의 경우에 있어서 Co 첨가의 영향에 관한 연구로는 Fuerst와 Herbst [6]에 의해 급속응고된 $Nd_{13.5}[(Fe_{1-x}Co_x)_{95}B_5]_{86.5}$ 합금의 자기적 특성에 관하여 수행되었는데 이 경우 Co의 양이 증가함에 따라 보자력과 잔류자화가 감소하는 경향이 나타났다. 하지만 Wecker와 Schultz[7, 8]는 소결자석의 전형적인 조성인 $Nd_{15}(Fe_{1-x}Co_x)_{77}B_8$ 합금으로 제조된 급속응고된 리본에서 Co의 첨가로 인하여 큐리온도 뿐만 아니라 보자력도 증가하는 양호한 결과를 얻었다. 이와 같이 급속응고형 Nd-($Fe_{1-x}Co_x$)-B 합금의 경우에는 큐리온도는 향상되나 보자력에 있어서는 다소 이견이 있다. 또한 현재까지의 Co 첨가에 관한 연구들은 대부분 7-77 at% 범위의 높은 함량의 Co가 첨가된 리본들에 대하여 수행되었으며, 미량첨가에 관한 연구는 아직 보고된 바가 없다.

본 논문에서는 Co를 미량(1-3at%) 첨가시킨 급속응고된 리본의 비정질을 열처리를 통해 결정화시킨 후 각 열처리 온도에서의 자기적 특성에 미치는 Co의 영향과

Co 첨가에 따른 상변화 및 미세조직의 변화에 대한 연구 결과를 서술하고 아울러 리본의 열처리 과정과 유사한 열 영향을 거치는 hot press와 die-upset 자석의 자기적 특성에 미치는 Co의 영향에 관한 연구 결과를 보고하고자 한다.

II. 실험방법

$Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60}$ 조성의 합금으로 부터 단물 급속응고장치에 의해 40 m/s의 wheel surface velocity로서 $(Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60})_{100-x}Co_x$ 리본을 제조하였다. 이 리본을 진공 열처리로에 넣어 진공펌프로 배기한 뒤에 550℃부터 650℃ 범위의 온도에서 30분간 열처리하였다. $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 결정화온도 및 Nd-rich 상의 용융온도를 시차열분석기(DTA)로 분석하였으며, 이때 승온속도는 20℃/min.로 하였으며 아르곤 가스는 50 ml/min.를 흘려 주었다. 각 온도에서 열처리된 리본의 자기적 특성을 조사하기 위해서 최대 인가 자장 20 kOe인 LDJ 9600 model의 진동시편자력측정계(VSM)를 사용하였고 리본의 형상에 따른 반자장효과를 고려하여 리본의 길이 방향과 동일한 방향으로 자장을 가하였다. 또한 Co의 첨가량 및 열처리에 따른 상의 변화와 결정 구조를 조사하기 위해 X-선 회절기를 사용하였으며, 보자력에 밀접한 영향을 미치는 $Nd_2Fe_{14}B$ 결정립의 크기와 형상 그리고 제 2상인 Nd-rich 상의 분포 등의 미세조직은 투과전자현미경으로 관찰하였다. 첨가한 Co가 $Nd_2Fe_{14}B$

의 Fe site에 치환되었는지의 여부를 조사하기 위해 Mössbauer spectrum을 조사하였다. 급속응고법으로 $(Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60})_{100-x}Co_x$ 리본을 제조하고 분쇄한 뒤 680 °C에서 1분간 hot press한 후 자기적 특성을 조사하였고, 725 °C에서 70 %의 변형률로 die-upset한 후 압축방향과 평행한 방향으로 자기적 특성을 조사하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 급속응고된 $(Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60})_{97}Co_3$ 리본과 $Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60}$ 리본을 각각 시차열분석계(DTA)로써 분석한 결과이다. Co를 첨가 하지 않은 리본은 550 °C에서부터 결정화에 의한 발열 peak이 나타난 후 660 °C와 830 °C 사이에 첫 번째 흡열이 나타나고 있는데, 이 흡열 peak은 세 개의 불연속적인 흡열 peak이 합쳐진 모양을 하고 있다. 이 peak의 시작점은 Nd-rich 상의 용융온도와 일치하며 투과전자현미경 관찰과 EDAX 분석을 통해 세가지 다른 조성의 Nd-rich 상들임을 알 수 있었다.

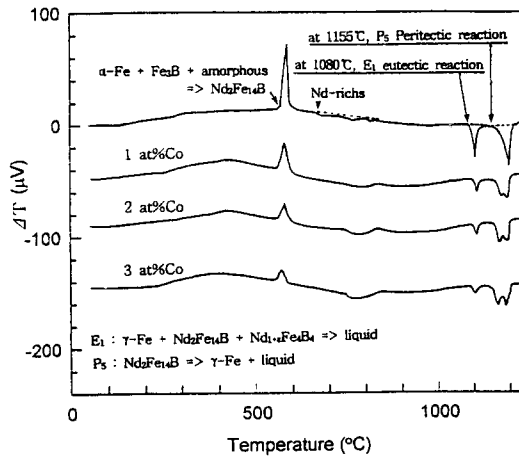


Fig. 1. Differential thermal analysis data for melt-spun $(Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60})_{100-x}Co_x$ ribbons.

Table I은 각각의 Nd-rich 상들의 조성을 나타낸 것이다. 두 번째 흡열은 Matsuura 등[9]에 의해 알려진 Nd-Fe-B 상태도의 E_1 공정반응과 일치하는 온도로서 γ -Fe, $Nd_{1+e}Fe_4B_4$, $Nd_2Fe_{14}B$ 상이 액상으로 변태되는 흡열 peak이며, 세 번째 흡열은 P_5 공정반응과 일치하는 온도로서, $Nd_2Fe_{14}B$ 상이 γ -Fe와 액상으로 변태하면서 일어나는 흡열 peak이다. Co를 첨가한 리본들의 열분석

곡선은 몇가지 점에서 다른 양상을 보인다. 먼저 Co 양의 증가와 함께 550 °C 부근에서 일어나는 발열량이 적어지는 것으로 보아 Co에 의해 비정질의 생성이 억제됨을 알 수 있다. 또한 Nd-rich 상의 용융이 연속적인 한 단계의 흡열 peak으로 변화하였으며, 이는 Nd-rich 조성이 균일해 짐을 의미하는 것이다. 또한 1155 °C에서의 흡열 peak이 다소 불연속적인 모양으로 바뀌었는데 이것은 $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 Fe원자중 일부가 Co로 치환되어 변태 온도가 다소 변화했기 때문인 것으로 보인다.

Table I. Compositions of the Nd-rich phases presented in crystallized $Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60}$ melt-spun ribbon ($V_s = 40$ m/s) determined by EDS.

Phase	Nd (at %)	Fe (at %)	Fe / Nd
Nd-rich (n1)	93.87	6.13	15.31
Nd-rich (n2)	60.08	39.92	1.50
Nd-rich (n3)	70.05	29.95	2.33

Fig. 2는 600 °C에서 30분동안 열처리한 $Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60}$ 리본과 $(Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60})_{100-x}Co_x$ 리본들의 X-선 회절시험 결과이다. Co를 첨가한 경우 $2\theta = 30.1^\circ$ 와

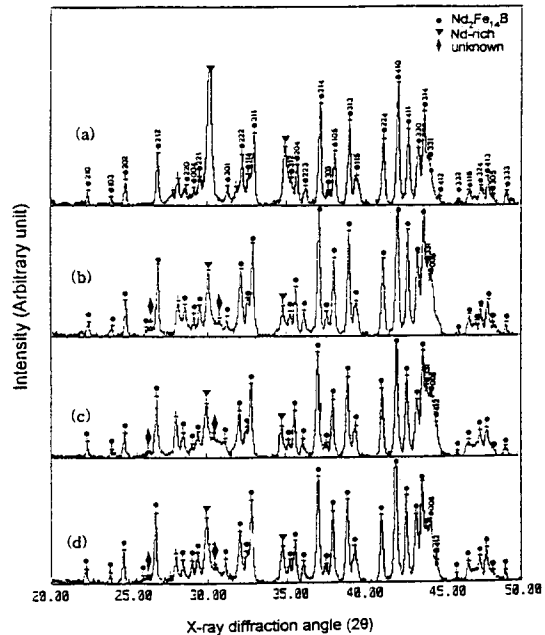


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $(Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60})_{100-x}Co_x$ ribbons annealed at 600 °C for 30 min. : (a) X=0, (b) X=1, (c) X=2, (d) X=3.

34.9°에서 나타나는 Nd-rich 상의 상대회절강도 크기가 줄어들었으며, 이와 함께 $2\theta = 26.19^\circ$ 와 30.43° 에서는 새로운 회절 peak이 나타났다. 이 peak은 비정질상이 결정화하는 과정에서 형성된 화합물이라 생각되나 정확한 분석은 할 수 없었다.

Fig. 3은 $(\text{Nd}_{14.73}\text{Fe}_{78.67}\text{B}_{6.60})_{100-x}\text{Co}_x$ ($X = 1, 2, 3$)의 급속응고된 리본들의 열처리 온도에 따른 잔류자화의 변화를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 잔류자화가 점차 감소하는 경향을 보이다가 625 °C 이후부터는 일정한 값을 나타내었다. 이것은 높은 포화자화(M_s) 값을 가지는 비정질 상이 550 °C와 610 °C 사이에서 이보다 낮은 포화자화값을 갖는 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상으로 결정화되기 때문이며, 결정화가 완료된 625 °C 이상에서는 일정한 값을 가진다. 또한 Co가 첨가됨에 따라서 잔류자화가 다소 줄어드는 결과를 얻었는데, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상의 Fe에 Co가 치환되기 때문이며 이러한 경향은 Fuerst [6]의 실험결과와 일치하는 것이다.

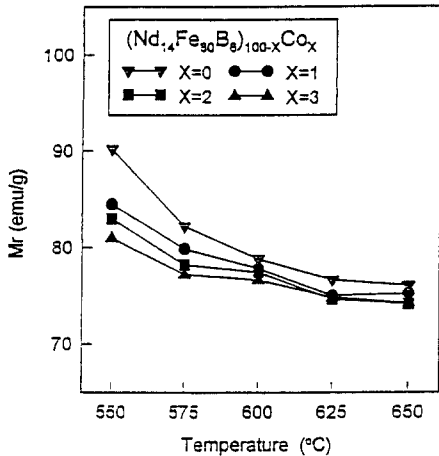


Fig. 3. Variation of M_r of $(\text{Nd}_{14.73}\text{Fe}_{78.67}\text{B}_{6.60})_{6.60}\text{Co}_x$ ribbons with annealing temperature. ($V_s = 40$ m/s, annealing time = 30 min.).

Fig. 4는 $(\text{Nd}_{14.73}\text{Fe}_{78.67}\text{B}_{6.60})_{100-x}\text{Co}_x$ ($X = 1, 2, 3$)의 급속응고된 리본들의 열처리 온도에 따른 보자력의 변화를 나타낸 것이다. Co가 첨가되지 않은 $\text{Nd}_{14.73}\text{Fe}_{78.67}\text{B}_{6.60}$ 과 $(\text{Nd}_{14.73}\text{Fe}_{78.67}\text{B}_{6.60})_{100-x}\text{Co}_x$ 리본들은 각각 600 °C와 575 °C에서 최대값을 나타낸 후 이보다 열처리 온도가 증가하면 보자력은 감소하였다. 이와 같이 보자력이 최대치를 나타낸 후 열처리 온도가 증가함에 따라 보자력이 감소하는 이유는 열처리에 의한 결정입도가 조대

하게 성장하기 때문이며, Co가 첨가됨에 따라 모든 열처리 온도에서 보자력이 향상되었으며, 가장 높은 보자력은 2 at%의 Co를 첨가한 조성의 리본을 575 °C에서 30분간 열처리한 조건에서 얻은 20.3 kOe로서 이 값은 Co를 첨가하지 않은 $\text{Nd}_{14.73}\text{Fe}_{78.67}\text{B}_{6.60}$ 리본에서 얻은 최대의 보자력 보다 30% 이상 향상된 값이다.

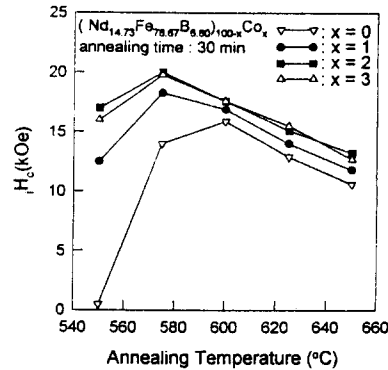


Fig. 4. Variation of rH_c of $(\text{Nd}_{14.73}\text{Fe}_{78.67}\text{B}_{6.60})_{6.60}\text{Co}_x$ ribbons with annealing temperature. ($V_s = 40$ m/s, annealing time = 30 min.).

Fuerst [6]는 Co 첨가시 큐리 온도는 증가하나 보자력은 현저하게 저하되는 결과를 얻었으나, 본 실험에서는 Co의 첨가가 보자력의 향상에 아주 효과적인 것으로 나타났다.

일반적으로 급속응고된 Nd-Fe-B 리본에서의 보자력을 지배하는 인자들로는 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 결정입자의 형상과 크기, pinning site로 작용하는 Nd-rich 상등이 있으며, Nd-rich 상 이외에도 pinning site로 작용할 수 있는 비자성 석출상 등이 존재할 경우 pinning 효과는 더 커지게 된다. 이러한 미세구조적 측면 이외에도 재료 고유의 특성인 이방성 자장(anisotropy field, H_A) 등에 의하여 보자력은 영향을 받게 된다. 이러한 사실을 미루어 생각해 볼 때 급속응고한 리본내의 비정질 조직이 열처리하는 동안 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상으로 변화하는 과정에서 첨가되어진 Co가 상의 변태 및 결정립 성장에 영향을 주는 것으로 판단되었다.

Fig. 5는 열처리한 $(\text{Nd}_{14.73}\text{Fe}_{78.67}\text{B}_{6.60})_{97}\text{Co}_3$ 리본과 $\text{Nd}_{14.73}\text{Fe}_{78.67}\text{B}_{6.60}$ 리본의 Mössbauer spectrum이며 Table II는 두 합금의 6개의 Fe site에 대한 hyperfine field를 비교하여 나타낸 것이다. 3 at% Co를 첨가한 경우 k_2 site에서 hyperfine field의 감소가 가장 심하게

나타내고 있는데 이는 Co가 $Nd_2Fe_{14}B$ 격자 내에서 Fe의 k_2 site를 선호하며 치환하였음을 뜻한다. Grössinger [10]에 의하면 150 K 이상의 온도에서 $Nd_2Co_{14}B$ 가 $Nd_2Fe_{14}B$ 상보다 결정이방성 자장이 작다고 보고하였으며, 이 사실로 미루어 Co 첨가에 의하여 보자력이 증가된 것은 $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 Fe에 Co의 치환에 의한 것이 아니라 다른 영향 때문임을 알 수 있다.

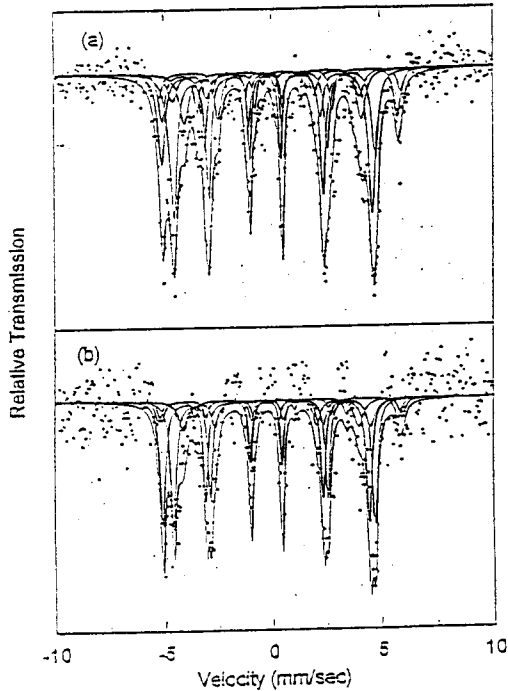


Fig. 5. Mössbauer spectrum of melt-spun $(Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60})_{97}M_3$ ribbons at 600 °C for 30 min. : (a) $Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60}$, (b) $M=Co$.

Table II. Values of magnetic hyperfine for six Fe lattice sites of $Nd_2Fe_{14}B$ phase in $Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60}$ and $(Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60})_{97}Co_3$ ribbons.

	c	e	k_1	k_2	j_1	j_2
$Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60}$	345	336	306	285	268	254
$(Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60})_{97}Co_3$	344	333	303	272	263	252

Photo. 1은 열처리된 $Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60}$ 리본과 $(Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60})_{97}Co_3$ 리본을 투과전자현미경으로 관찰한 조직이다. Co의 첨가에 의해 $Nd_2Fe_{14}B$ 결정입도가 Co가 첨가되지 않은 리본의 미세조직에 비해 균일하

며, Fig. 2의 X-선 회절시험에서와 마찬가지로 Co가 첨가되지 않은 리본의 결정입계 접합점에 100 nm 이상의 크기를 갖는 Nd-rich 상들이 줄어들었으며, 오히려 결정입계에 입계상들이 고르게 분포되어 pinning site로서 작용하여 보자력이 향상된 것으로 판단된다. 또한 X-선 회절시험 결과 Co첨가에 의해 나타나는 미확인 상이 자구벽의 이동을 억제하는 pinning site로 작용하여 보자력이 향상되는 점도 고려할 수 있으나 이 부분에 대하여는 더 연구가 수행되어져야 할 것이다.

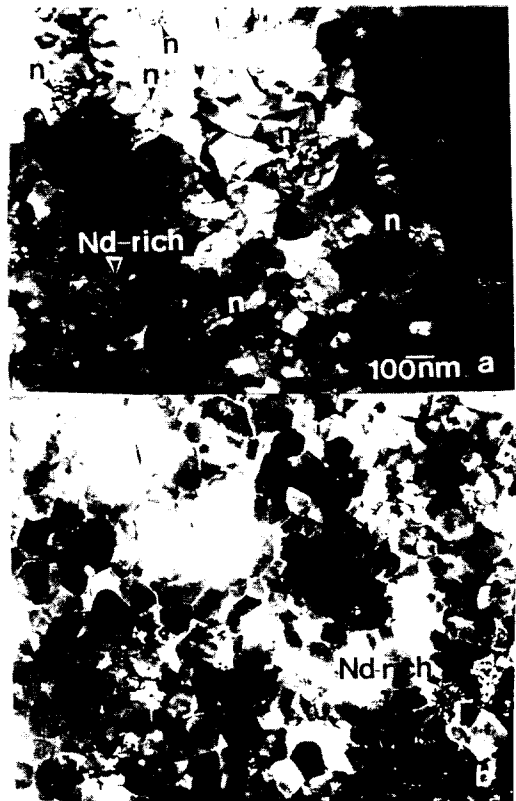


Photo. 1. TEM bright field image of crystallized $(Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60})_{100-x}Co_x$ ribbons. (a) $Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60}$, (b) $(Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60})_{97}Co_3$.

Fig. 6은 Co를 미량첨가하여 급속응고한 리본으로서 hot press 및 die-upset을 하였을 때의 자기적 특성의 변화를 나타낸 것이다. Co의 첨가에 따른 잔류자화의 변화는 거의 나타나지 않았으나 급속응고 리본에 대한 실험결과와 마찬가지로 2 at % Co를 첨가함으로써 가장 우수한 보자력을 얻었는데 hot press에서는 17 % 이상의 보

자력의 향상됨을 보였다. 또한 일반적으로 hot press 한 자석을 이방성 자석으로 제조하기 위한 공정인 die-upset을 하는 과정에서 일어나는 보자력의 손실을 없앨 수는 없으나 Co를 첨가한 경우 이 손실을 줄이는 효과를 확인하였다.

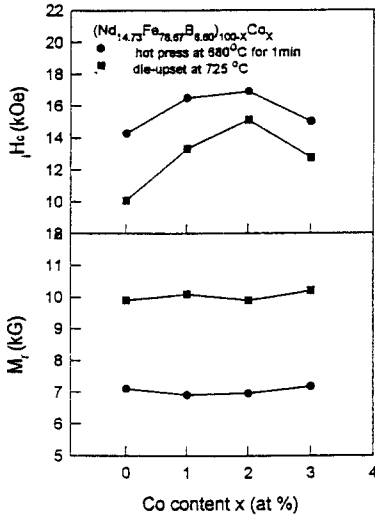


Fig. 6. Variation of H_c and M_r of $(Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60})_{100-x}Co_x$ magnets with Co content.

IV. 결 론

미량의 Co를 첨가한 $(Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60})_{100-x}Co_x$ ($X=0, 1, 2, 3$) 합금을 급속응고시킨 리본을 여러 온도에서 열처리하여 자기적 특성을 조사하였다. 그 결과 2 at %Co가 첨가된 리본을 575 °C에서 열처리함으로써 잔류자화의 저하없이 보자력이 30 % 정도 향상된 20.3 kOe의 최대값을 얻을 수 있었다. 미량첨가된 Co에 의해 결정입도가 보다 균일해질 뿐 아니라 결정입자 사이에 모여있던 Nd-rich 상들의 생성은 억제되고 오히려 Nd-rich 상들이 입계를 따라 얇게 잘 분포됨으로써 탈자화시 자벽이동이 효과적으로 고착되어 보자력이 향상된 것으로 생각된다.

$(Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60})_{100-x}Co_x$ ($X=0, 1, 2, 3$) 리본을 hot press와 die-upset 한 경우에는 Co의 첨가에 따

른 잔류자화의 변화는 거의 나타나지 않았으나, 보자력은 열처리한 리본과 동일한 효과를 나타내어 Co를 첨가하지 않은 die-upset 자석에 비해 보자력을 50 % 정도 향상시키는 효과를 나타냈다. 하지만 $X=3$ 이상에서 부터는 보자력이 약간씩 감소하는 경향을 보여 보자력을 향상시키기 위한 Co 첨가는 2 at % 정도의 미량첨가가 효과적인 것으로 나타났다.

감사의 글

본 논문은 1994년도 학술진흥재단의 신진교수과제 연구비에 의해 수행된 결과이며 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Y. Matsuura, S. Hirose, H. Yamamoto, S. Fujimura and M. Sagawa, Appl. Phys. Lett, **46**, 308(1985).
- [2] C. Abache and H. Oesterreicher, J. Appl. Phys, **60**, 1114(1986).
- [3] S. Hirose, K. Tokuhara, H. Yamamoto and M. Sagawa, J. Appl. Phys. **61**, 3571(1987).
- [4] C. D. Fuerst and J. F. Herbst, J. Appl. Phys. **64**, 1332(1988).
- [5] S. Arai and T. Shibata, I. E. E. E. Trans. Magn. MAG-21, 1952(1985).
- [6] C. D. Fuerst and J. F. Herbst, J. Appl. Phys. **63**, 3324(1988).
- [7] J. Wecker and L. Schultz, Appl. Phys. Lett. **51**, 697(1987).
- [8] J. Wecker and L. Schultz, Proc. 9th Int. Conf. on Rare Earth Magnets, Paper No. W8. 4, Bad Soden, F. R. G. (1987).
- [9] Y. Matsuura, S. Hirose, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa and K. Osamura, Japan J. Appl. Phys, **24**, L635(1985).
- [10] Gr ssinger, R., R. Krewenka, X. K. Sun, K. H. J. Buschow, R. Eibler and H. R. Kirchmayr, J. Less-Common Met. **124**, 165(1986)

Magnetic Properties of Hot Press and Die-Upset Nd-Fe-B-Co Magnets

K. S. Lee, Y. S. Kim, S. J. Suh and H. S. Park

*Department of Metallurgical Engineering,
Sungkyunkwan University, Suwon 440-330*

C. Park

*Department of Material Engineering,
Pukyong National University*

(Received 6 December 1996, in final form 24 February 1997)

The effect of Co and annealing temperature on the magnetic properties, phase change and microstructure of melt-spun $(\text{Nd}_{14.73}\text{Fe}_{78.67}\text{B}_{6.60})_{100-X}\text{Co}_X$ ($X=0, 1, 2, 3$) ribbons has been studied. The Co containing ribbons were found to have higher coercivity (H_c) than the ribbons without Co. Intrinsic coercivity of 20.3 kOe has been obtained by addition of 2 at% Co. This effect by Co addition is also represented in the case of hot pressed and die-upset magnets. The maximum intrinsic coercivities of hot press and die-upset $(\text{Nd}_{14.73}\text{Fe}_{78.67}\text{B}_{6.60})_{100-X}\text{Co}_X$ ($X=0, 1, 2, 3$) magnets are 16.9 kOe and 15.2 kOe when $X=2$.