

Co 치환이 α -Fe기 초미세결정립 Nd-Fe-B계 합금의 자기특성에 미치는 영향

조덕호 · 조용수*

대전한밭대학교 신소재공학부

*동부전자 연구개발센터 제조개발팀

(2001년 8월 20일 받음, 2002년 1월 5일 최종수정본 받음)

초미세결정립 Nd-Fe-B-Mo-Cu합금에서 Co 치환이 미세조직과 자기특성에 미치는 영향을 조사 하였다. 급속응고법으로 제조된 비정질 Nd-(Fe, Co)-B-Mo-Cu 합금은 결정화에 의하여 α -Fe기 초미세결정립 Nd-(Fe, Co)-B-Mo-Cu 합금이 제조되었다. Co로의 Fe 치환은 결정립 미세화에 기여하며, 이로 인하여 경자기특성이 개선되었다. 최적열처리된 초미세결정립 $Nd_4(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{82}B_{10}Mo_3Cu_1$ 합금의 잔류자화, Curie 온도는 Co가 치환되지 않은 합금에 비하여 개선된 우수한 특성을 나타내었다. 640 °C, 10분 열처리된 초미세결정립 $Nd_4(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{82}B_{10}Mo_3Cu$ 합금의 평균결정립 크기는 약 15 nm이며, 이때 보자력, 잔류자화 및 최대에너지적은 각각 239 kA/m, 1.4 T 및 103.5 kJ/m³이었다.

주제어 : Nd-Fe-B-Mo-Cu 합금, 나노결정, 급속응고법

I. 서 론

초미세결정립(<30 nm)으로 구성되어 있는 α -Fe기 Nd-Fe-B계 희토류자석재료는 고포화자화의 α -Fe 연자성상과 $Nd_2Fe_{14}B$ 경자성상의 교환상호작용에 의하여 고에너지적을 나타내며, 이론적으로 연, 경자성상 결정립 미세화에 의하여 보자력 개선 효과도 한층 더 기대할 수도 있다[1, 2].

Fe-Co 연자성합금 및 Nd-Fe-B 희토류 자석에서 Fe에 Co의 치환은 포화자화 및 Curie온도를 증가시키는 것으로 보고되고 있다[3]. 한편, 고에너지적을 나타내는 경질자석을 제조하기 위해서는 각형비, M_r/M_s 개선이 매우 중요하며, α -Fe기 초미세결정립 Nd-Fe-B계 희토류자석재료의 M_r/M_s 는 결정립 미세화 정도에 크게 영향을 받는다[1]. α -Fe기 Nd-Fe-B계 희토류자석재료의 결정립 미세화는 첨가원소의 영향이 매우 크며, 약 3 at.% Nb, Mo, V 및 1 at.%Cu의 첨가된 비정질상은 결정화과정에서의 결정립 크기세화에 효과적이다[4, 5].

본 연구에서는 비정질상의 결정화에 의하여 초미세결정립 합금으로 제조가 가능할 것으로 예상된 $Nd_4Fe_{82}B_{10}Mo_3Cu$ 및 $Nd_4(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{82}B_{10}Mo_3Cu$ 조성의 합금을 설계 제조한 후, 자기특성 및 미세구조를 조사하므로써 α -Fe기 Nd-Fe-B계 희토류자석재료에서 Fe의 Co 치환에 따른 경자기특성 개선효과를 체계적으로 밝히고자 하였다.

II. 실험방법

비정질 $Nd_4Fe_{82}B_{10}Mo_3Cu$ 및 $Nd_4(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{82}B_{10}Mo_3Cu$ 합금 시편은 급속응고법중 단롤법을 이용하였으며, 시편의 산

화를 방지하기 위하여 Ar gas 분위기가 유지되는 급속응고장치 내에서 제작되었다. 롤의 재질은 Cu를 표면회전속도는 35 m/sec였다. 제작된 비정질시편을 약 10⁻⁵ torr의 진공 석영관에 밀봉한 후, 600~700 °C 온도에서 0.6 ks 동안 열처리하여 결정화하였다. 결정화된 시편의 결정립과 구조는 TEM과 XRD를 사용하여 관찰, 분석되었다.

자기특성은 8 T 펄스자장하에서 자화시킨후, 시편진동자력계(VSM)를 이용하여 측정하였으며, 열자화곡선은 10⁻⁵ torr의 진공이 유지되는 가열로가 장착된 시편진동자력계(VSM)를 이용하여 얻어졌다.

III. 결 과

그림 1은 비정질상으로 제작된 $Nd_4Fe_{82}B_{10}Mo_3Cu$ 및 $Nd_4(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{82}B_{10}Mo_3Cu$ 의 열처리 온도에 따른 보자력, H_c 를 조사한 결과이다.

그림 1에서 열처리 온도 증가에 따른 보자력 증가는 비정질상에서 결정상 석출에 기인하는 것으로 판단되며, Co가 치환된 합금의 보자력 크게 나타나 있음을 알 수 있다. 680 °C 전후에서의 보자력 감소는 결정립크기 증가에 기인하는 것으로 판단된다. 그림 2는 $Nd_4(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{82}B_{10}Mo_3Cu$ 의 열처리 온도에 따른 미세조직을 조사한 결과이며, (a), (b), (c) 및 (d)는 각각 560 °C, 600 °C, 660 °C, 740 °C 열처리 후 나타난 조직이다. (a), (b)에서는 다량의 비정질상이 결정립 주위에 존재하며, 이와 같은 비정질상의 잔류에서 보자력 증가를 제한하는 것으로 추정된다. 한편 보자력 특성이 가장 우수한 것으로 나타난 (c)의 경우 비정질상의 결정화에 따른 초미세결정립 미세구조를 나타내며, (d)에서는 결정립 성장이 보여진다.

*Tel: (042)879-6150, E-mail: ysc@dbe.co.kr

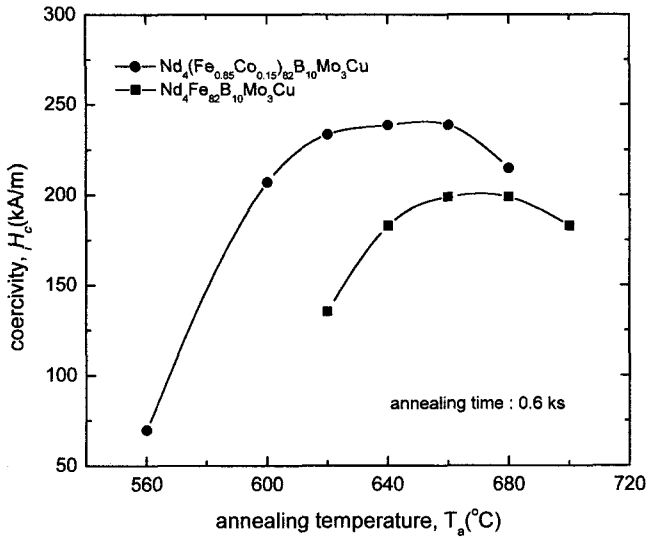


Fig. 1. Intrinsic coercivity attained in two alloys after heating for 0.6 ks at a given temperature.

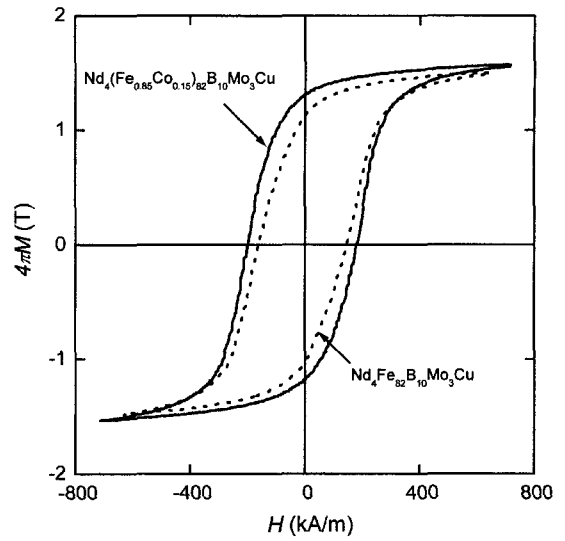


Fig. 3. Hysteresis loops of nanocrystalline $\text{Nd}_4\text{Fe}_{82}\text{B}_{10}\text{Mo}_3\text{Cu}$ and $\text{Nd}_4(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{82}\text{B}_{10}\text{Mo}_3\text{Cu}$ alloys.

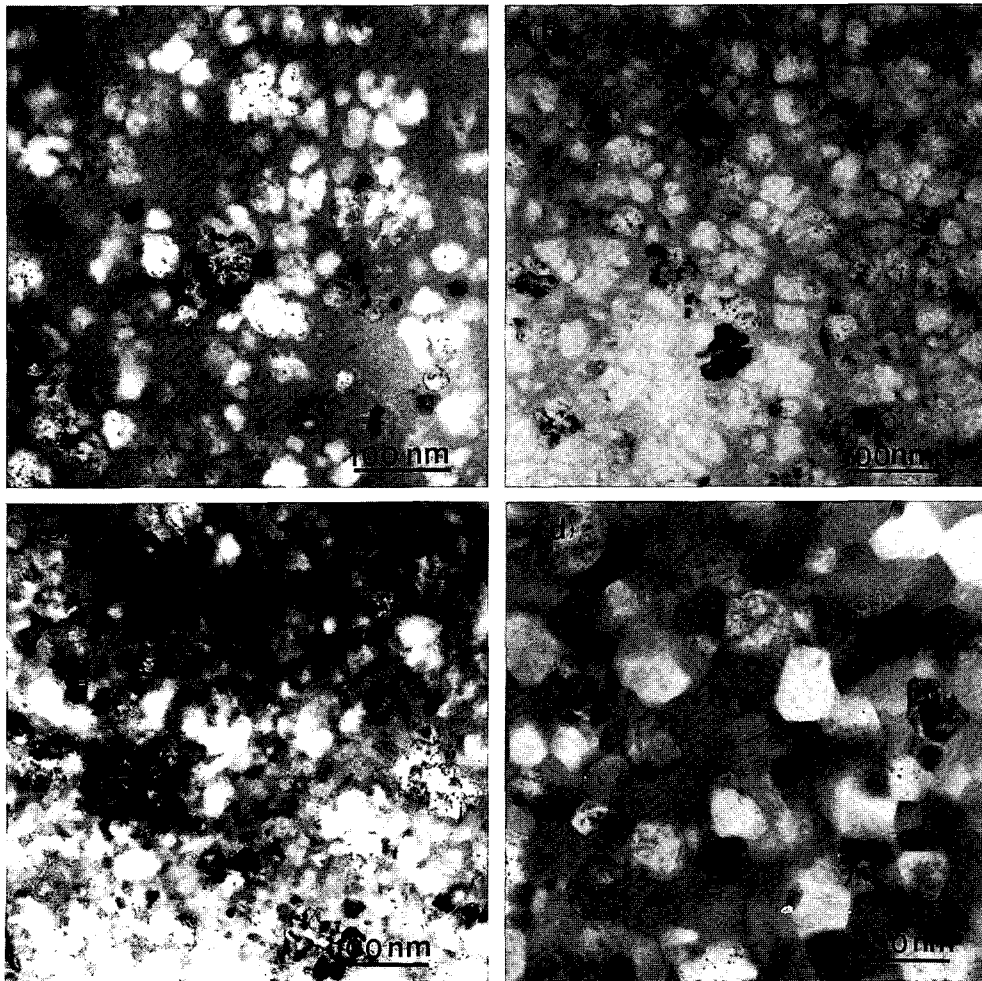


Fig. 2. TEM photographs of nanocrystalline $\text{Nd}_4(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{82}\text{B}_{10}\text{Mo}_3\text{Cu}$ alloy annealed at (a) 560 °C, (b) 600 °C, (c) 660 °C and (d) 740 °C.

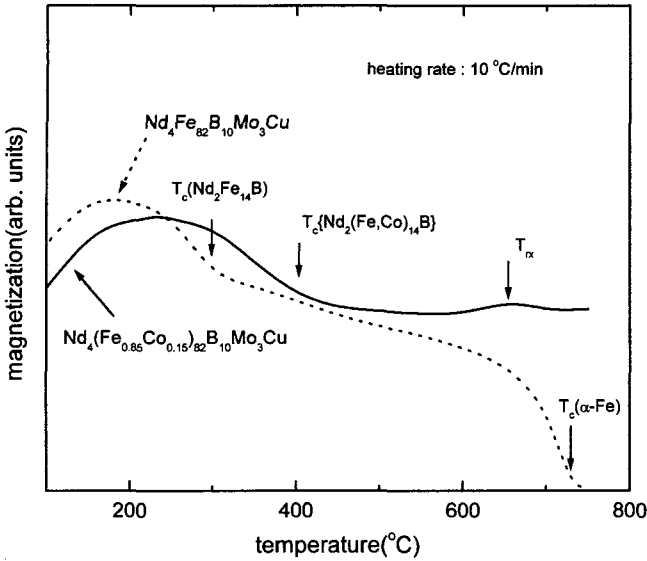


Fig. 4. Thermomagnetic curves of nanocrystalline $Nd_4Fe_{82}B_{10}Mo_3Cu$ and $Nd_4(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{82}B_{10}Mo_3Cu$ alloys.

그림 3은 보자력이 가장 큰 것으로 나타난 열처리 조건에서 M_r/M_s 개선 정도를 조사하기 위하여 측정된 $4\pi M-H$ 곡선의 일 예이다.

Co가 치환된 합금에서 M_r/M_s 가 개선되었음을 알 수 있으며, $4\pi M_r$ 또한 증가하여 1.4 T를 나타낸다. 그림 4는 경자기 특성이 가장 우수한 열처리 조건에서 Co 치환 효과를 조사하기 위하여 열자화 곡선을 조사한 결과다. 680 °C에서 열처리하여 초미세결정립을 형성시킨 $Nd_4Fe_{82}B_{10}Mo_3Cu$ 은 $Nd_2Fe_{14}B$ 와 $\alpha-Fe$ 의 Curie 온도로 추정되는 온도에서 자화의 급격한 감소를 나타낸다.

한편, 660 °C에서 열처리하여 그림 2의 (c)와 같이 초미세결정립을 형성시킨 $Nd_4(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{82}B_{10}Mo_3Cu$ 의 Curie 온도는 초미세결정립 $Nd_4Fe_{82}B_{10}Mo_3Cu$ 의 경자성과 연자성상의 Curie 온도 보다 높은 온도에서 나타남을 알 수 있으며, 이는 Co의 치환에 의한 것으로 예상할 수 있다. 또한 초미세결정립 $Nd_4(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{82}B_{10}Mo_3Cu$ 의 열자화 곡선은 약 680 °C에서 자화값의 급격한 증가 후 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 결정화 과정에서 결정화온도가 높은 잔류 비정질상의 결정화에 기인하는 것으로 사료된다. 이와 같은 결과를 확인하기 위하여 열처리온도 및 약 660 °C에서 열처리 후 급냉된 초미세결정립 $Nd_4(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{82}B_{10}Mo_3Cu$ 을 투과전자현미경을 이용하여 조사한 결과는 그림 5와 같다.

그림 5에서 잔류 비정질상이 결정립계(grain boundary)에 존재하는 것으로 관찰되었다. 따라서, 초미세결정립 $Nd_4(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{82}B_{10}Mo_3Cu$ 은 가장 우수한 경자기특성을 나



Fig. 5. High resolution micrograph of nanocrystalline $Nd_4(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{82}B_{10}Mo_3Cu$ alloy.

Table 1. Magnetic properties and microstructures of nanocrystalline $Nd_4Fe_{82}B_{10}Mo_3Cu$ and $Nd_4(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{82}B_{10}Mo_3Cu$ alloys

	D_G	$4\pi M_r$ (T)	H_c (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m ³)
$Nd_4Fe_{82}B_{10}Mo_3Cu$	~25 nm	1.2	199	71.6
$Nd_4(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{82}B_{10}Mo_3Cu$	~15 nm	1.4	239	103.5

타내는 조건에서 Co로의 치환은 결정화 온도가 높은 잔류 비정질상의 형성에 기여하며, 결정화 과정에서 결정립 성장을 저지시키는 것으로 사료된다. 결국 Co 치환은 연, 경자성상의 포화자화 개선과 함께 결정립 미세화에 중요한 역할을 하는 것으로 판단되며, 이와같은 결정립 미세화는 연 경자성상의 교환상호작용에 기여함으로써 M_r/M_s 을 향상시켜 경자기 특성을 개선시키는 것으로 판단된다.

Table 1은 본 연구에서 얻어진 초미세결정립 $Nd_4Fe_{82}B_{10}Mo_3Cu$ and $Nd_4(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{82}B_{10}Mo_3Cu$ 합금의 자기특성을 나타낸 것이다.

IV. 결 론

$\alpha-Fe$ 기 초미세결정립 Nd-Fe-B계 합금에서 Fe에 대한 Co 치환효과를 조사하였다. $Nd_4(Fe_{0.85}Co_{0.15})_{82}B_{10}Mo_3Cu$ 합금에서 Co 치환은 결정립 미세화에 기여하며, M_r/M_s , 잔류자화, Curie 온도가 Co가 치환되지 않은 합금에 비하여 개선된 우수한 특성을 나타낸다.

감사의 글

본 연구는 2000년도 한밭대학교 학술연구조성비지원에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

[1] R. Coehoorn, D. B. Mooij, and C. De Waard, J. Magn. Margn.

Mater., **80**, 101(1989).

[2] Eckart F. Kneller and Reinhard Hawig, IEEE Trans. Magn., **27** 3588 (1991).

[3] Y. Matsuura, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura, and M Sagawa, Appl. Phys. Lett., **46**, 308(1985).

[4] Y. S. Cho, Y. B. Kim, C. S. Kim, and T. K. Kim, IEEE Trans Magn., **32**, 1964(1996).

[5] Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi, J. Appl. Phys., **64**, 6044 (1988).

The Effects of Co-substitution on the Magnetic Properties of Nanocrystalline Nd-Fe-B based Alloy Containing α -Fe as Main Phase

D. H. Cho, and Y. S. Cho*

Hanbat National University, Taejon 305-719

*Process Integration and Development Team, Research and Development Center, Dongbu Electronics Co., Ltd.

(Received 20 August 2001, in final form 5 January 2002)

The Effects of Co-substitution in the nanocrystalline Nd-Fe-B-Mo-Cu alloys were investigated. α -Fe based nanocrystalline Nd-Fe-B-Mo-Cu alloys were prepared by crystallization process of amorphous Nd-Fe-B-Mo-Cu alloy produced by rapid solidification process. The substitution of Co resulted in the decrease of grain size and improves the hard magnetic properties. The remanence, coercivity, and Curie temperature of nanocrystalline $\text{Nd}_4(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{82}\text{B}_{10}\text{Mo}_3\text{Cu}$ alloy showed more improved magnetic properties than those of Co-free alloy. The grain size was measured to be about 15 nm. The coercivity, remanence and maximum energy product were 239 kA/m, 1.4 T, and 103.5 kJ/m³, respectively, for the nanocrystalline $\text{Nd}_4(\text{Fe}_{0.85}\text{Co}_{0.15})_{82}\text{B}_{10}\text{Mo}_3\text{Cu}$ alloy annealed for 0.6 ks at 640 °C.

Key words : Nd-Fe-B-Mo-Cu alloys, nanocrystalline, rapid solidification process