

# 나노 결정형 Nd-Fe-B 합금의 자기적 특성 향상

이대훈, 장태석  
선문대학교 전자재료공학과  
e-mail:dhlee@sunmoon.ac.kr

## Improvement of Magnetic Properties of Nano-crystalline Nd-Fe-B Alloys

Dae Hoon Lee, Taesuk Jang  
\*Dept. of Electronic Materials Eng., SunMoon University

### 요 약

$\alpha$ -Fe/Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B기 이상나노복합합금(two-phase nanocomposite alloy)의 자기적 특성 향상을 위하여, Nd<sub>9</sub>Fe<sub>84</sub>B<sub>7</sub> 조성의 합금을 급속응고법과 등온열처리를 이용하여 제조한 후, 공정 조건의 변화에 따른 상, 미세조직, 자기특성의 변화 등을 조사하였다. 주어진 Nd-Fe-B 삼원계 합금을 35 m/s 이상에서 급랭응고하였을 때 완전한 비정질 합금을 얻을 수 있었으며, 최적 자기특성을 얻기 위한 적정 열처리 구역은 700 °C/10 ~ 15분, 725 °C/7 ~ 12분, 750 °C/5 ~ 7분으로 조사되었다. 이 구역들에서 열처리된 합금들은 모두 매끄러운 감자곡선(demagnetization curve)을 나타내,  $\alpha$ -Fe와 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 사이의 교환상호결합이 잘 일어나고 있음을 알 수 있었으며, 이때  $\alpha$ -Fe와 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B의 평균 입자 크기는 각각 약 10 nm와 40 ~ 60 nm였다. 한편 상 전계의 차이에도 불구하고 열처리 후에는 모든 합금들이 60 % 이상의  $M_r/M_s$  비율을 나타내 열처리 조건의 변화에 관계없이 교환상호작용은 일어나고 있음을 알 수 있었다.

### 1. 서론

최근 전자정보통신산업 및 자동차산업이 급속히 발달함에 따라 이에 요구되는 자석 부품들도 점점 소형화되는 한편 고성능화되어 가고 있는데, 이를 위해서는 자성재료의 화학적 조성의 조정은 물론, 결정입자의 조정을 통한 자기 특성의 극대화를 도모하여야 한다. 그 대표적인 예가 연자성상과 강자성상 사이의 교환상호결합(exchange coupling)에 의해 등방성이면서도 잔류자화가 크게 향상된 나노결정형 복합자석의 개발이다.

Tetragonal 구조를 갖는 정량적 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B(≈ Nd<sub>12</sub>Fe<sub>82</sub>B<sub>6</sub>) 화합물에서의 Nd 양보다 적은 양의 Nd를 함유하는 Nd-Fe-B 합금에서는, 일반적으로 입자 크기가 큰 연자성  $\alpha$ -Fe가 과다하게 존재하면서 외부에서 가해주는 자장에 대해 강자성 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B와 별개의 자기적 변화를 보여주기 때문에, 보자력이 아주 적어 실용성이 없다. 그러나 이러한 합금을 급

랭응고하여 미세 결정화하거나, 비정질화한 후 적절히 열처리해주면 연자성상과 강자성상 입자가 나노화하면서 이들 사이에 교환결합(exchange coupling)이 일어나 등방성 상태에서도  $M_r/2$ 보다 큰 잔류자화와 함께 적절한 크기의 보자력도 얻을 수 있다.

이상과 같이 이상나노복합합금(two-phase nanocomposite alloy)은 자화값이 높은 연자성기지에 강자성 입자가 분산되어 강자성 입자와 연자성 입자 사이에 강한 교환결합이 일어나 연자성상의 자화반전이 억제되면서 잔류자화값이 상승하는 나노복합합금으로서<sup>[1]</sup>, 이러한 합금의 특징은 잔류자화와 보자력이 서로 보완 관계에 있다는 점이다. 즉 잔류자화가 증가하면 보자력이 감소하므로, 강자성상에 의해 주어지는 높은 일축자기이방성과 연자성상에 의해 주어지는 높은 포화자화의 장점을 최대한으로 살릴 수 있다. 또한 희토류 원소량이 적어 준단상 Nd-Fe-B 합금에 비해 내부식성이 향상되면서 화학

적으로 보다 안정하며, 경제적이고, 보자력이 작아 실제 응용시 산업 현장에서의 완전 착자가 용이한 장점이 있다.

따라서 본 연구에서는 공정의 개선을 통하여 나노결정립으로 구성된  $\alpha$ -Fe/ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 계 재료의 자기적 특성 향상과 안정화를 도모함으로써, 이들 재료의 실용화에 기여하고자 한다.

## 2. 실험방법

조성이  $\text{Nd}_9\text{Fe}_{84}\text{B}_7$ 인 급랭응고 리본합금을 제조하기 위한 모합금들은 고순도 원료 (Fe, Nd: 99.9 % 이상, B: 99.5 %)를 사용하여 Ar 분위기하에서 arc 용해하여 제조하였다. 제조된 모합금들을 다시 적당한 크기로 분쇄하여 석영관에 넣고 유도용해법으로 재용해한 후, Ar 분위기하에서 직경 200 mm인 Cu wheel에 노즐 ( $\phi = 0.5$  mm)을 통하여 용탕을 쏘아 리본 합금을 제조하였다. 제조된 리본들의 두께는 20 ~ 25  $\mu\text{m}$ , 폭은 1.5 ~ 2.0 mm였다. 이와 같이 제조된 리본 합금들을 석영관에 넣고 진공상태 ( $\sim 10^{-3}$  torr)에서 밀봉한 다음, 650 ~ 750  $^{\circ}\text{C}$ 의 구역에서 5 ~ 15분간 열처리하였고, 열처리 후에는 석영관을 수냉하여 합금들을 냉각시켰다.

제조된 리본들은 ICP와 XRD 분석을 통해 상형성, 변화 및 정확한 조성을 확인하였고, 자기적 특성은 VSM을 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

나노복합합금(two-phase nanocomposite alloy)의 자기특성은 일차적으로 조성에 따라 민감하게 변할 수 있으므로, 목표조성과 제조된 리본합금의 조성과의 정도 차이가 나는지 ICP를 이용하여 분석하였다. 그 결과, 실험대상의 모든 합금들에서 모두 1 wt.% 내외의 오차를 보여, 제조된 리본 합금들의 조성이 목표조성과 크게 다르지 않음을 우선 확인할 수 있었다.

강자성상 입자와 연자성상 입자 사이의 자기적 교환결합(magnetic exchange coupling)이 이상적으로 일어나기 위해서는, 열처리에 의해 연자성 matrix에서 강자성 입자가 균일하게 분산되어 석출될 수 있도록 균질한 매개체를 얻는, 즉 가능한한 비정질 상태의 리본을 얻는 것이 중요하므로<sup>[1]</sup>, Fig. 1에 나타난 바와 같이, 냉각속도, 즉 wheel의 회전속도를 변화시키면서 리본을 제조한 결과, 35 m/s 이상에서 as-spun 리본이 거의 완벽하게 비정

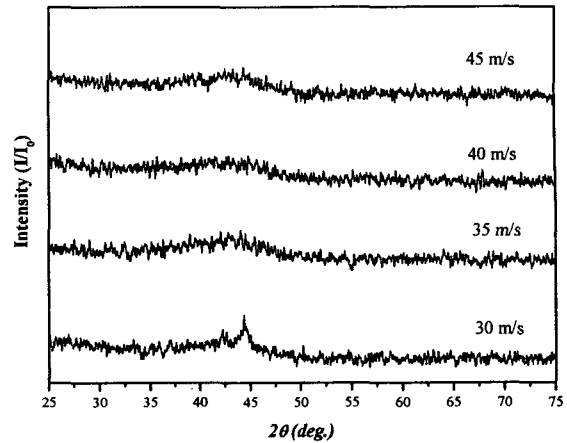


Fig. 1. X-ray ( $\text{Cu } K\alpha$ ) diffraction patterns of the as-spun  $\text{Nd}_9\text{Fe}_{84}\text{B}_7$  alloys.

질화하는 것을 확인할 수 있었다.

$\text{Nd}_9\text{Fe}_{84}\text{B}_7$  리본합금들을 650 ~ 750  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 구역에서 5 ~ 15분간 열처리한 결과, Fig. 2에 예시된 것처럼, 비록 서로간에 결정화 정도나 상 분포의 차이는 있지만, 열처리 온도나 시간의 변화에 관계없이 모든 합금들이 주로  $\alpha$ -Fe와  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  상으로만 구성되어 있었다. 비교적 낮은 온도인 650 ~ 675  $^{\circ}\text{C}$ 에서는 15분간 열처리하여도  $\alpha$ -Fe와  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  상의 전개가 불충분하여 대체로 broad하고 명확하지 않은 peak들이 나타났다. 또한, 예시된 X-선 회절결과에서는 나타나 있지 않지만, 이 온도 구역에서는  $\text{TbCu}_7$ -type 상이나  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ , 또는  $\text{Fe}_3\text{B}$ <sup>[5-7]</sup>와 같은 연자성상이  $\alpha$ -Fe와 함께 형성될 가능성이 있는데,  $\alpha$ -Fe와 마찬가지로  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 와 교환 결합을 일으킬 수 있는  $\text{Fe}_3\text{B}$ 를 제외한 나머지 상들은  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 와 자기적 교환 결합을 일으키지 않음으로써 합금의 자기적 특성을 저하시킬 수 있다. 그러나, 700  $^{\circ}\text{C}$  이상에서 열처리할 경우  $\alpha$ -Fe와  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  상의 형성이 보다 완벽하게 일어나는 것을 알 수 있었으며, 700  $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 ~ 15분, 725  $^{\circ}\text{C}$ 에서 7 ~ 12분, 또는 750  $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 ~ 7분간 열처리한 시편들의  $\alpha$ -Fe와  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 의 평균 입자 크기는 각각 약 10 nm와 40 ~ 60 nm였다. 725  $^{\circ}\text{C}$ 에서 15분 또는 750  $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분 이상 열처리된 시편들에서는  $\alpha$ -Fe와  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 의 입자 크기가 이보다 약간 크게 나타나, 이들 입자의 성장이 일어나고 있음을 알 수 있었다. 이와 같이  $\alpha$ -Fe와  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 로 구성된 나노복합합금에서의 상 형성과 입자 성장 정도는 열처리 조건에 따라 상당히 민감하게 변하는 것을 알 수 있었으며, 이러한 변화는 합금들의 자기적 특

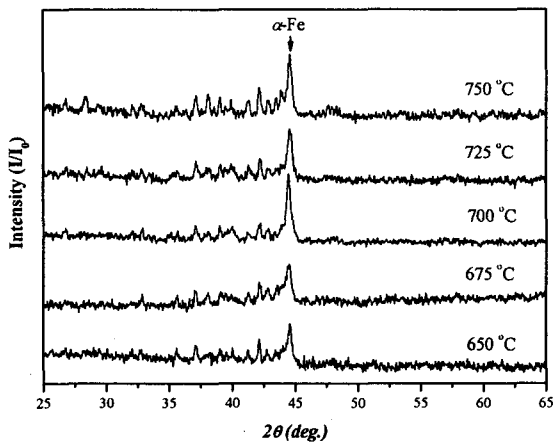


Fig. 2. X-ray ( $\text{Cu } K\alpha$ ) diffraction patterns of  $\text{Nd}_9\text{Fe}_{84}\text{B}_7$  alloys melt spun at 40 m/s and subsequently annealed 10 min.

성을 좌우하는 우선적인 요소로 작용하게 된다. 따라서  $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  혼합상을 얻기 위한 적정 열처리 조건은  $700\text{ }^\circ\text{C}/10 \sim 15$ 분,  $725\text{ }^\circ\text{C}/7 \sim 12$ 분, 또는  $750\text{ }^\circ\text{C}/5 \sim 7$ 분임을 알 수 있었다.

Fig. 3에는 열처리된  $\text{Nd}_9\text{Fe}_{84}\text{B}_7$  합금에서 얻어지는 대표적인 자기이력곡선의 형태 세가지를 나타내었다. 리본합금을  $700\text{ }^\circ\text{C}$  이하에서 열처리하거나 또는  $700 \sim 725\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 5분간 열처리한 경우에는, Fig. 3a에 나타난 바와 같이, low field에서 자기이력곡선이 약간 함몰되는 step 현상이 항상 발견되었다. 이것은  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  입자와 상호작용을 일으키지 않거나 또는 결합력이 약한 연자성상 때문에 작은 인가자장 하에서도 자기 모멘트의 전환이 급격히 일어나면서 생기는 현상으로서, 불충분한 열처리에 의해  $\alpha\text{-Fe}$ 와  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 의 전개가 불완전할 때 이런 형태의 이력곡선이 관찰되었다. 이와는 달리, Fig. 4b에 나타난 것처럼, 적절한 조건 즉,  $700\text{ }^\circ\text{C}/10 \sim 15$ 분,  $725\text{ }^\circ\text{C}/7 \sim 12$ 분, 또는  $750\text{ }^\circ\text{C}/5 \sim 7$ 분의 조건에서 열처리된 리본 합금들은 마치 준단상 Nd-Fe-B 합금에서 얻어지는 것과 같은 매끄러운 이력곡선을 나타내었다. 이것은 이들 합금에서는 강자성상과 연자성상 사이의 교환결합이 효과적으로 일어나 감자과정에서 자기 모멘트의 전환이 자연스럽게 완만하게 일어나고 있음을 말해주는 것이다. 그러나  $725\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 15분간 열처리하거나  $750\text{ }^\circ\text{C}$ 에서  $10 \sim 15$ 분간 열처리한 합금들에서는 Fig. 3c에 예시된 것처럼 이력곡선이 다시 함몰 되는 것이 발견되었는데,  $700\text{ }^\circ\text{C}$  이상에서는 연자성 TbCu<sub>7</sub>-type 상이나  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$  상이 완전히 분해되는 점을 고려

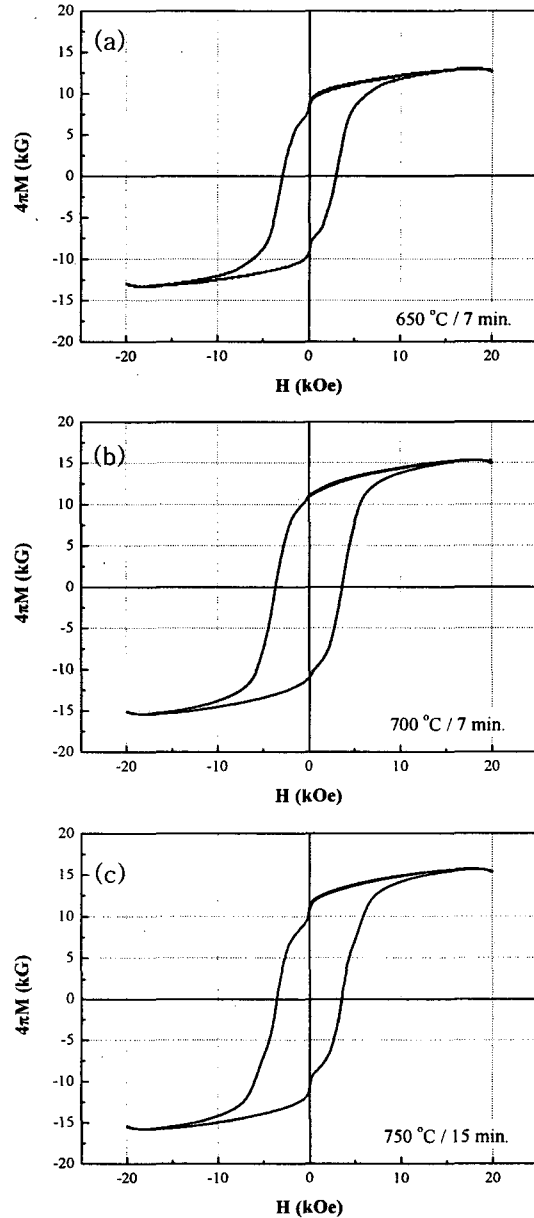


Fig. 3. Hysteresis loops of the annealed  $\text{Nd}_9\text{Fe}_{84}\text{B}_7$  ribbons : (a) under annealed, (b) optimally annealed, (c) over annealed. All melt spun at 40 m/s.

할 때<sup>[2]</sup>, 이러한 함몰은 과성장된  $\alpha\text{-Fe}$  때문인 것으로 생각된다. 보다 일반적인 관점에서 볼 때 연자성 입자의 과도한 성장뿐만 아니라, 연자성상과 강자성상의 분균일한 분포 역시 이력곡선에 함몰이 생기는 원인이 될 수 있다<sup>[3]</sup>. 실험결과, 가장 높은  $(BH)_{max}$  값은  $750\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 5분간 열처리한 경우에 얻어진  $14.2\text{ MGOe}$ 였으며, 이때의 보자력( $H_c$ )은  $3.4\text{ kOe}$ , 잔류자화( $B_r$ )는  $12.7\text{ kG}$ 였다. 이 합금에서 측정된  $\alpha\text{-Fe}$ 와  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 의 입자 크기는 각각 약  $10\text{ nm}$ 와

60 nm였으며, 단순히 포화자화값으로부터 예측한<sup>[4]</sup> Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B의 부피분율은 약 68 %였는데, 이것은 단자구입자들로 구성된 등방성 리본 합금에서 얻어지는 값인 0.5보다 훨씬 높은 것으로, 비록 연자성상과 강자성상의 형성과 분포가 이상적이지는 않지만, 이들 사이의 교환상호작용은 어느 정도 효과적으로 발생하고 있음을 말해주는 것이다.

#### 4. 결론

냉각속도가 35 m/s 이상일 때 나노결정립을 갖는 상들을 균일하게 얻는데 필요한 비정질 합금을 얻을 수 있었다. 이와 같은 비정질 합금들을 650 ~ 750 °C에서 5 ~ 15분간 열처리한 결과, 열처리 후에는 모두  $\alpha$ -Fe와 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B가 주된 결정상으로 형성되었다.  $\alpha$ -Fe와 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B로만 구성된 합금을 얻

기 위해서는 열처리 온도를 700 °C 이상으로 유지하여야 하였고, 적정 열처리 구역은 700 °C/10 ~ 15분, 725 °C/7 ~ 12분, 750 °C/5 ~ 7분인 것으로 나타났다. 그러나 이러한 상 전개의 차이에도 불구하고 열처리 후에는 모든 합금들이 60 % 이상의  $M_r/M_s$  비율을 나타내 열처리 조건의 변화에 관계없이 교환상호작용은 일어나고 있음을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

- [1] E.F. Kneller and R. Hawig; IEEE Trans. Magn. MAG-27, p 3588(1991).
- [2] A.M. Gabay, A.G. Popov, V.S. Gaviko, Ye.V. Belozarov, and A.S. Yermolenko, J. Alloys Compd. 245, p 119(1996).
- [3] J.S. Fang, M.F. Hsieh, S.K. Chen, and T.S. Chin, Jpn. J. Appl. Phys. 36, p 6316(1997).