

# NdFe<sub>10.7</sub>Ti<sub>1.3</sub>N<sub>x</sub> 의 자기특성

김희태 · 김윤배 · 김창석

한국표준과학연구원

김택기

충남대학교 공과대학 금속공학과

(1992년 4월 10일 받음, 1992년 5월 18일 최종 수정본 받음)

아크로를 이용하여 제작한 NdFe<sub>12-x</sub>Ti<sub>x</sub> (1 ≤ x ≤ 2) 합금의 상분석 결과 이들 합금은 ThMn<sub>12</sub> 구조의 경자성상 (1-12상) 과 반강자성의 Fe<sub>2</sub>Ti 및 연자성의 α-Fe 등으로 구성되며, x=1.3 인 NdFe<sub>10.7</sub>Ti<sub>1.3</sub> 조성에서 단상에 가까운 ThMn<sub>12</sub> 구조가 얻어짐이 밝혀졌다. 한편, 합금중의 1-12 상은 50 μm-100 μm 의 사각주 형태로 생성되며, Fe<sub>2</sub>Ti 은 1-12 상의 결정립계에 고립된 입자의 형태로 존재한다. NdFe<sub>10.7</sub>Ti<sub>1.3</sub> 합금을 질화처리할 경우 단위포의 체적, 자화, 이방성자장 및 큐리온도가 증가하며, 이합금을 500 °C 에서 15분간 질화처리한 NdFe<sub>10.7</sub>Ti<sub>1.3</sub>N<sub>x</sub> 의 비포화자화, 이방성자장 및 큐리온도는 각각, σ<sub>s</sub> = 128 Am<sup>2</sup>/kg, H<sub>A</sub> = 6400 kA/m (80 kOe) 및 T<sub>C</sub> = 470 °C 로 질화처리 전에 비하여 크게 증가한다.

## I. 서 론

ThMn<sub>12</sub> 구조의 REFe<sub>11</sub>Ti 형 화합물(RE는 희토류원소)은 일축결정자기이방성의 특성을 나타내어 새로운 영구자석재료로 주목되어 왔다[1-3]. 이들중에서, 특히, RE = Sm 인 경우 강한 일축결정자기이방성의 특성을 나타내어 고보자력 특성이 얻어지나[4-6], 포화자속밀도가 작아 (약 1.1 T ) 고에너지의 특성을 얻기에는 부적합한 단점이 있었다. 또한, RE = Nd 의 경우에는 결정자기이방성이 작아 고보자력을 얻기에 부적합 하였으며[7], 따라서, ThMn<sub>12</sub> 구조를 갖는 새로운 영구자석의 출현은 기대하기 어려웠다. 그러나, 최근 Yang 등[8,9] 이 NdFe<sub>11</sub>Ti 을 질화처리할 경우 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 에 필적하는 자화 및 그 이상의 큐리온도와 강한 일축결정자기이방성의 특성을 나타낸다고 보고한 바 있으며, 따라서, 이 화합물의 자기특성 및 이를 이용한 고보자력, 고에너지 영구자석재료의 개발이 활발히 진행되고 있다[10-12].

한편, 아크로 및 고주파로를 이용하여 용해한 NdFe<sub>11</sub>Ti 합금에는 상당량의 α-Fe 이 존재하며, 이를 제거하여 단상에 가까운 ThMn<sub>12</sub> 구조를 얻기 위해서는 1000 °C 부근의 고온에서 수시간 내지 수일간의 균질화처리가 요구되고 있다[8-11]. 이러한 균질화처리 과정은 합금의 산화 및 제조공정의 복잡성 등 여러가지 문제점을 수반하므로 근본적으로 합금 용해시 α-Fe 의 생성을 억제하는 것이 바람직하다. 따라서, 본 연구에서는 고온에서의 균질화처리 과정없이 용해한 상태에서 단상에 가까운 ThMn<sub>12</sub> 구조가 얻어지는 합금의 조성을 결정하고자 하였으며, 아울러, 이 합금에 대한 질화처리 조건의 규명 및 질화에 따른 자기특성의 변화 등을 조사하고자 하였다.

## II. 실험방법

NdFe<sub>12-x</sub>Ti<sub>x</sub> (x = 1, 1.3, 1.7, 2) 합금은 순도 99.9 % 이상의 Fe와 Nd 및 순도 99.8%의 Ti을 이용하여

알곤가스 분위기의 아크용해로 (DAIA제, ACM-01 type)에서 제작하였다. 질화처리는 아크로에서 제작한 button 시편을 45 μm 이하로 분쇄하여 그림 1과 같은 질화처리장치에 넣고, 정제시킨 질소가스를 흘려가면서 450 °C - 600 °C의 온도범위에서 5 분에서 5시간 동안 행하였다. 질화처리 전후의 자기특성은 각각의 분말을 paraffin 과 섞어 1200 kA/m (15 kOe)의 자장중에서 정렬시킨 다음, 최대 인가자장 800 kA/m (10 kOe)의 진동시편마그네토미터 (LDJ, model 9500) 및 최대 인가자장 4800 kA/m (60 kOe)의 초전도양자간섭 마그네토미터(SQUID magnetometer, Quantum design NT-MS)를 이용하여 자장중 정렬방향 및 그 수직방향으로 측정하여 조사하였다. 한편, 시편의 미세조직관찰 및 상 분석에는 각각 주사전자현미경 및 SEM-EDX (Philips, Model PV 9900)를 이용하였으며, 질화처리 전 후의 결정구조는 X-선 회절장치(Rigaku제, 2028형)를 이용하여 조사하였다.

### III. 실험결과 및 고찰

그림 2 (a), (b), (c) 및 (d) 는 NdFe<sub>12-x</sub>Ti<sub>x</sub>(x = 1, 1.3, 1.7, 2) 합금의 X-선 회절패턴을 조사한 결과로써, 이 경우 측정시편으로는 아크로에서 제작한 button 형 합금을 45 μm 이하로 분쇄한 분말을 사용하였다. X-선 회절시험 결과로부터 NdFe<sub>12-x</sub>Ti<sub>x</sub> 합금은 ThMn<sub>12</sub> 구조를 갖는 경자성상 (1-12상) 과 반강자성의 Fe<sub>2</sub>Ti 및 연자성의 α-Fe 등 세가지의 상으로 구성되며, Ti의 함유량이 높을수록 Fe<sub>2</sub>Ti의 양이 증가함을 알 수 있다. 그러나, 그림 (a) 에서 보는 바와같이 1-12 상의 화학양론 조성 (stoichiometric composition)에 해당하는 NdFe<sub>11</sub>Ti 의 경우 상당량의 α-Fe 이 존재하며, 1-12상이 단상

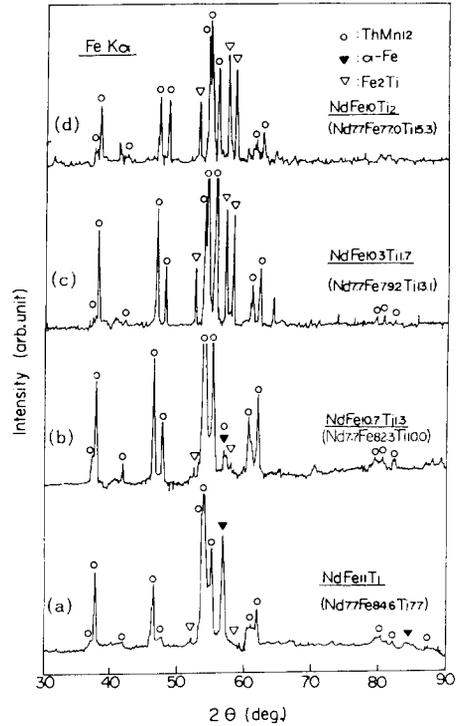


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of NdFe<sub>12-x</sub>Ti<sub>x</sub>(x = 1, 1.3, 1.7, 2) alloys.

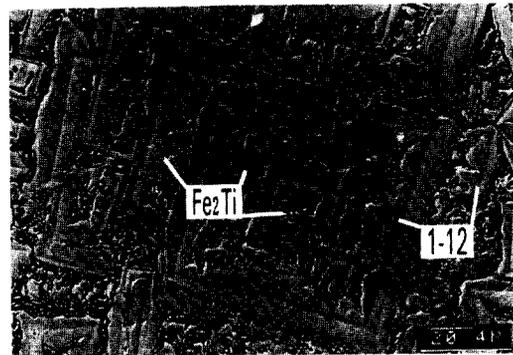


Fig. 3. Microstructure of NdFe<sub>10.7</sub>Ti<sub>1.3</sub> alloy showing the 1-12 phase formed as square prism.

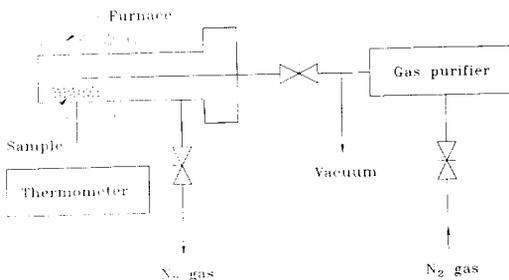


Fig. 1. Schematic diagram of nitrification treatment system.

에 가깝게 얻어지는 조성은 x=1.3 인 NdFe<sub>10.7</sub>Ti<sub>1.3</sub> 부근임을 알 수 있다. 한편, NdFe<sub>10.7</sub>Ti<sub>1.3</sub> 합금의 미세조직 관찰 결과 그림 3 에서와 같이 1-12 상은 50 μm-100 μm의 사각주 형태로 생성되며, Fe<sub>2</sub>Ti은 1-12상의 결정립

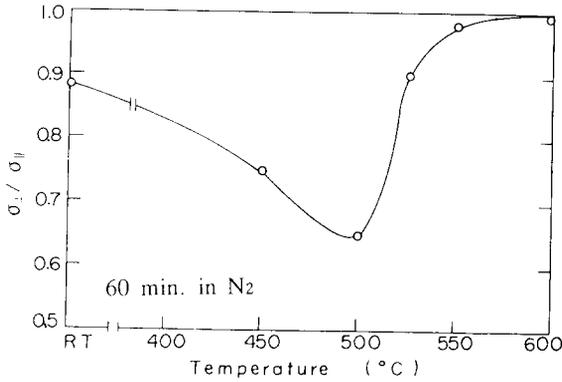


Fig. 4. The variation of specific magnetization ratios ( $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$ ) on the nitrification temperature for  $\text{NdFe}_{10.7}\text{Ti}_{1.3}$  alloy.

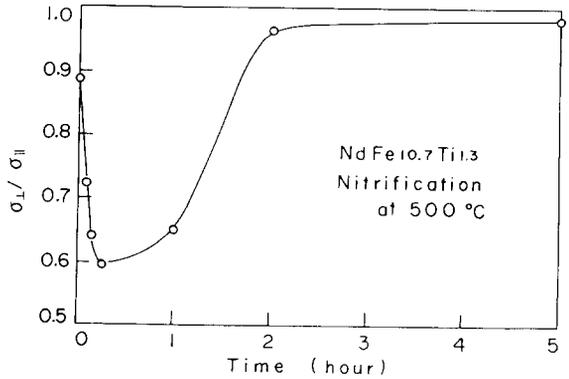


Fig. 5. The variation of specific magnetization ratios ( $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$ ) on the nitrification time at 500 °C for  $\text{NdFe}_{10.7}\text{Ti}_{1.3}$  alloy.

계에 고립된 입자의 형태로 존재함을 알 수 있다.

그림 4 는  $\text{NdFe}_{10.7}\text{Ti}_{1.3}$  합금 분말이 고이방성자장을 갖는 질화처리조건을 결정하기 위하여 450 °C - 600 °C의 온도범위에서 각각 1시간 동안 질화처리한 후 자기 특성을 측정 한 결과를 나타낸 것이다. 자기특성은 질화처리한 분말을 자장중에서 정렬시킨 다음 진동시편마그네토미터를 이용하여 인가자장 800 kA/m(10 kOe) 에서 자장중 정렬방향으로의 자화값( $\sigma_{\parallel}$ )과 수직방향으로의 자화값( $\sigma_{\perp}$ )을 측정하여 조사하였다. 여기에서, 시편이 일축결정자기이방성을 갖는 경우  $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$ 의 비율이 감소하면 이방성자장은 증가할 것으로 예측된다. 질화처리 후  $\text{NdFe}_{10.7}\text{Ti}_{1.3}$  합금의  $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$ 는 질화처리온도가 증가함에 따라 감소하여 500 °C 부근에서 최소치를 나타낸 후 그 이상의 온도에서는 다시 증가한다. 한편, 질화처리온도 500 °C에서 시간에 따른 자기특성의 변화는 그림 5와 같으며,  $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$ 는 질화처리시간 15분에서 최소치를 보인 후 증가한다. 이상, 그림 4 및 그림 5의 결과에서 본 실험조건을 이용하여  $\text{NdFe}_{10.7}\text{Ti}_{1.3}$  합금에 고이방성자장을 부여하기 위한 최적 질화처리조건은 500 °C × 15분임을 알 수 있다. 그림 6 (a) 및 (b) 각각 질화처리전의  $\text{NdFe}_{10.7}\text{Ti}_{1.3}$  합금 및 최적조건인 500 °C에서 15분간 질화처리한 분말의 X-선회절패턴을 나타내고있다. 질화처리 후의  $\text{NdFe}_{10.7}\text{Ti}_{1.3}\text{Nx}$  역시  $\text{ThMn}_{12}$ 형의 구조를 나타내나 회절선이 저각쪽으로 이동하여 질화처리전에 비하여 격자상수가 늘어났음을 알 수 있다.  $\text{ThMn}_{12}$  구조의 (400) 및 (321) 회절선을 이용하여 격자상수를 산출한 결과 E,  $\text{NdFe}_{10.7}\text{Ti}_{1.3}$ 의 경우  $a_0 = 8.56 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 4.60 \text{ \AA}$  이나,  $\text{NdFe}_{10.7}\text{Ti}_{1.3}\text{Nx}$ 의 경우  $a = 8.63 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 4.82 \text{ \AA}$

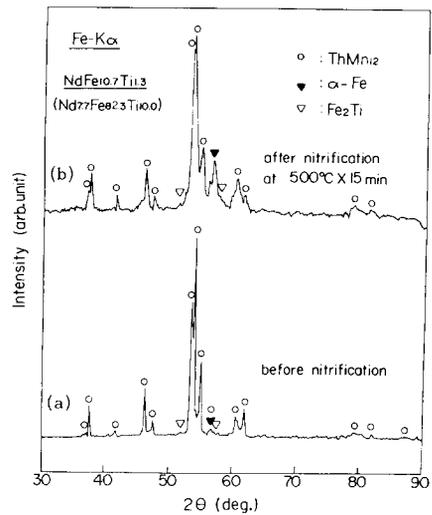


Fig. 6. X-ray diffractions of (a)  $\text{NdFe}_{10.7}\text{Ti}_{1.3}$  and (b)  $\text{NdFe}_{10.7}\text{Ti}_{1.3}\text{Nx}$ .

로, 질화처리후 단위포 (unit cell)의 부피가 약 6.5% 증가함을 알 수 있다. 이와같이 질화처리에 의하여 격자상수가 늘어나는 것은 질소원자가 단위포(unit cell) 내에 침입형 원자로 들어가기 때문인 것으로 사료된다[8, 9]. 한편, 질화처리전에는  $\alpha\text{-Fe}$ 의 존재가 거의 확인되지 않으나 그림 6의 (b)에서 보는 바와같이 질화처리후에는 약간의  $\alpha\text{-Fe}$ 이 생성됨을 볼 수 있다.

그림 7은 질소가스 분위기에서 진동시편마그네토미터를 이용하여 질화처리 전(실선)과 후(점선)의  $\text{NdFe}_{10.7}$

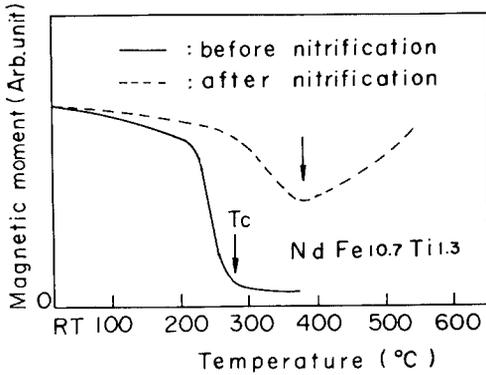


Fig. 7. Temperature-dependent magnetizations of NdFe<sub>10.7</sub>Ti<sub>1.3</sub> (solid line) and NdFe<sub>10.7</sub>Ti<sub>1.3</sub>N<sub>x</sub> (dotted line).

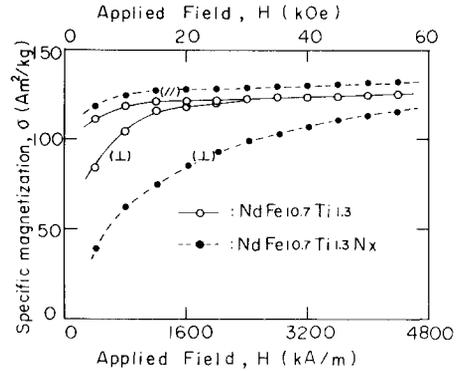


Fig. 8. Magnetization curves of NdFe<sub>10.7</sub>Ti<sub>1.3</sub> (solid line) and NdFe<sub>10.7</sub>Ti<sub>1.3</sub>N<sub>x</sub> (dotted line) measured along the parallel and perpendicular to the aligned direction.

Ti<sub>1.3</sub> 합금에 대한 자화-온도의존성 관계를 조사한 결과이다. 여기에서, NdFe<sub>10.7</sub>Ti<sub>1.3</sub> 합금의 경우 큐리온도는 약 280 °C 이나, 질화처리 후의 곡선으로 부터 NdFe<sub>10.7</sub>Ti<sub>1.3</sub>N<sub>x</sub>의 큐리온도는 470 °C로 약 190 °C가 증가함을 알 수 있다. 한편, 질화처리 후의 경우 NdFe<sub>10.7</sub>Ti<sub>1.3</sub>N<sub>x</sub>의 큐리온도인 470 °C 이상에서도 자화가 0으로 감소하지 않음을 볼 수 있는데 이는 질화처리 과정에서 생성된  $\alpha$ -Fe 상에 기인한다. 그림 8은 초전도양자간섭 마그네토미터를 이용하여 NdFe<sub>10.7</sub>Ti<sub>1.3</sub> 및 NdFe<sub>10.7</sub>Ti<sub>1.3</sub>N<sub>x</sub>의 자화곡선을 자장중 정렬방향( || )과 수직방향(  $\perp$  )으로 측정 한 결과를 나타낸 것이다. 여기에서 NdFe<sub>10.7</sub>Ti<sub>1.3</sub>N<sub>x</sub>의 자화곡선은 그림 7 및 순철의 자화-온도의존성 곡선을 이용하여 질화처리시 생성된  $\alpha$ -Fe의 양을 산출하고 그 값을 보정하여 나타낸 것이다. 자장중 정렬방향으로 측정 한 자화곡선으로 부터 NdFe<sub>10.7</sub>Ti<sub>1.3</sub> 합금의 비포화자화 (specific magnetization)는 124 Am<sup>2</sup>/kg (124 emu/g) 이나 NdFe<sub>10.7</sub>Ti<sub>1.3</sub>N<sub>x</sub>의 경우 비포화자화는 128Am<sup>2</sup>/kg으로 질화처리 전에 비하여 약 3 %가 증가됨을 알 수있다. 또한, 수직방향으로 측정한 자화곡선으로 부터 NdFe<sub>10.7</sub>Ti<sub>1.3</sub> 합금의 이방성자장은 약 2400 kA/m (30 kOe) 이나, NdFe<sub>10.7</sub>Ti<sub>1.3</sub>N<sub>x</sub>의 자화곡선은 4800 kA/m (60 kOe)에서도 포화되지 않아 고이방성자장을 나타냄을 알 수 있다. 이 곡선을 고자장으로 외삽하여 구한 NdFe<sub>10.7</sub>Ti<sub>1.3</sub>N<sub>x</sub>의 이방성자장은 약 6400 kA/m (80 kOe)이며, 이 값은 Yang 등[8] 이 NdFe<sub>11</sub>TiN<sub>x</sub>에서 얻은 이방성자장값과 일치한다.

이상 그림 7 및 그림 8의 결과로부터 NdFe<sub>10.7</sub>Ti<sub>1.3</sub>N<sub>x</sub>은 영구자석에서 요구되는 중요한 특성인 자화가 비교

적 크고, 이방성자장 및 큐리온도에 있어서는 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 이상의 값을 나타내므로 새로운 고보자력, 고에너지, 고온용 영구자석재료로 응용이 가능한 것으로 사료된다.

#### IV. 결 론

아크용해로를 이용하여 제작한 NdFe<sub>10.7</sub>Ti<sub>1.3</sub> 합금에서 단상에 가까운 ThMn<sub>12</sub> 구조가 얻어졌다. 이합금을 질화처리한 결과 단위포의 체적, 자화, 이방성자장 및 큐리온도가 증가함을 알았다. NdFe<sub>10.7</sub>Ti<sub>1.3</sub> 합금을 500 °C에서 15분 동안 질화처리하여 얻은 NdFe<sub>10.7</sub>Ti<sub>1.3</sub>N<sub>x</sub>의 경우  $\sigma_s$  = 128 Am<sup>2</sup>/kg,  $H_A$  = 6400 kA/m ( 80 kOe ), 및  $T_c$  = 470 °C의 자기특성을 나타냄을 알았다.

#### 참고문헌

- [1] B.De Mooij and K. H. J. Buschow, Philips J. Res., **42**, 246 (1987).
- [2] F. R. De Boer, H. Ying-Kai, D. B. Mooij and K. H. J. Buschow, J. Less-Common Metals, **135**, 199 (1987).
- [3] K. Ohashi, T. Yokoyama, R. Osugi and Y. Tawara, IEEE Trans, Magn., **MAG-23**, 3101 (1987).
- [4] M. Okada, A. Kojima, K. Yamagishi and M. Homma, IEEE Trans. Magn., **26**, 1376 (1990).
- [5] J. Ding and M. Rosenberg, J. Mag. Mag. Mat.,

- 80, 105(1989).
- [6] Y. B. Kim, K. S. Ryu, C. S. Kim, S. Sugimoto, M. Okada, and M. Homma, *J. Mater. trans. JIM*, **33**(4), (1992) to be published.
- [7] T. S. Chin, W. C. Chang, H. C. Ku, C. C. Weng, H. T. Lee, and M. P. Hung, *IEEE Trans. Magn.*, **25**, 3300 (1989).
- [8] Y. C. Yang, X. D. Zhang, L. S. Kong, and Q. Pan, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2042 (1991).
- [9] Y. C. Yang, X. D. Zhang, S. L. Ge, Q. Pan, L. S. Kong, H. L. J. Yang, B. S. Zhang, Y.F. Ding, and C. T. Ye, *J. Appl. Phys.*, **70**, 6001 (1991).
- [10] Y. Z. Wang and G. C. Hadjipanayis, *J. Appl. Phys.*, **70**, 6009 (1991).
- [11] M. Anagnostou, C. Christides, M. Pissas, and D. Niarchos, *J. Appl. Phys.*, **70**, 6012 (1991).
- [12] Y. B. Kim, H. T. Kim, K. W. Lee, C. S. Kim, and T. K. Kim, *Digest of INTERMAG'92 Conf.*, DC-03, (1992. 4. St. Louis).

## Magnetic Properties of $\text{NdFe}_{10.7}\text{Ti}_{1.3}\text{N}_x$

H. T. Kim, Y. B. Kim, and C. S. Kim

*Korea Research Institute of Standards and Science, Taejon 305-606*

T. K. Kim

*Department of Metallurgical Engineering,*

*Chungnam National University, Taejon 302-764*

(Received 10 April 1992, in final form 18 May 1992)

It has been found that the arc-melted  $\text{NdFe}_{10.7}\text{Ti}_{1.3}$  alloy has nearly single phase of  $\text{ThMn}_{12}$ -type structure (1-12 phase) except the small amount of  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  and  $\alpha$ -Fe phases. The 1-12 phase forms as square prism of  $50\ \mu\text{m}$ – $100\ \mu\text{m}$  in size, and  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  exists between the grain boundaries as particles. Nitriding of this alloy increases the unit cell volume, magnetization, anisotropy field and Curie temperature of 1-12 phase. The  $\text{NdFe}_{10.7}\text{Ti}_{1.3}\text{N}_x$ , nitrified at  $500\ ^\circ\text{C}$  for 15 minutes, shows a magnetization of  $128\ \text{Am}^2/\text{kg}$ , an anisotropy field of about  $6400\ \text{kA/m}$  ( $80\ \text{kOe}$ ) and a Curie temperature of  $470\ ^\circ\text{C}$ .