

Nd_xFe₇₇B_{23-x} (4 < x < 13) 급속응고 합금의 자기특성

박우식 · 김윤배 · 김희태 · 조용수 · 김창석

한국표준과학연구원

대전시 유성구 도룡동 1번지, 305-306

박만장

고려대학교 이공대학 물리학과

서울시 성북구 안암동 5가 1번지, 136-701

(1995년 1월 11일 받음)

단물법 급속응고장치를 이용하여 비정질 Nd_xFe₇₇B_{23-x} (x=4, 6, 8, 11, 13) 합금을 제작하고 650℃ 이상에서 결정화 시켜 자기적 특성을 조사하였다. 열처리 후의 결정상을 조사한 결과 x=8 조성에서 준안정상 Nd₂Fe₂₃B₃가 단일상에 가깝게 생성되며 연자기특성을 나타냄을 알았다. 자기특성 조사결과 8 ≤ x ≤ 13 조성범위에서 Nd 함유량이 증가할수록 보자력은 증가하나 잔류자속밀도는 감소함을 알았다. 그러나, 4 ≤ x ≤ 6 합금의 경우 Nd 함유량이 감소할수록 보자력과 잔류자속밀도가 함께 증가하였다. x=4 합금의 경우 연자성:경자성=70:30의 혼합조직이 얻어지며 96 kJ/m³ (12MGOe)의 높은 에너지적을 나타냈다.

I. 서 론

최근 Coehoorn 등[1]은 Nd₄Fe₇₇B₁₉ 급속응고합금에서 잔류자속밀도값이 1.2T 이고 에너지적이 95 kJ/m³ 인 (12MGOe) 영구자석 재료를 발표하였다. 이 합금은 연자성상인 Fe₃B 기지에 Nd₂Fe₁₄B 이 석출된 미세조직을 이루고 있으며 경제적이고 화학적 안정성이 높은 특징을 갖고 있다. Kneller[2]는 결정립간 교환상호작용 개념을 도입하여 이 합금의 자기이력현상을 이론적으로 설명하였다. 이와같이 연자성상과 경자성상과의 교환상호작용을 이용한 영구자석 재료의 개발은 주로 급속응고기술로 비정질합금을 제조한 다음 열처리하므로써 기지상(matrix phase)인 연자성상에 경자 성상이 석출되게 하는 방법이 연구되고 있다[1-5]. 본 연구에서는 Fe 함유량을 77at%로 일정하게 유지시킨 Nd-Fe-B 삼원계 급속응고합금에서 Nd와 B의 조성비 변화가 결정상 및 자기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

II. 실험방법

본 실험에 사용된 시편의 조성은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 Nd_xFe₇₇B_{23-x} (x=4, 6, 8, 11, 13) 합금으로 순도 99.99% 이상의 Fe, 순도 99.9% Nd와 순도 99.5%의 Fe-25wt.%B을 이용하여 Ar 가스 분위기의 아크 용해로에서 제조하였다. 아크 용해시 합금의 균질성을 유지하기 위하여 5회 반복 용해작업을 하였으며 이 모합금을 단

물법 급속응고장치를 이용하여 Ar 가스 분위기하에서 디스크 표면속도 35m/s로 급속응고하여 비정질 상태의 리본시편을 얻었다. 이 시편들을 석영관속에 넣고 10⁻⁵ Torr 이상으로 진공봉합한 후 600℃~800℃ 온도구간에서 10분간 열처리하였다. 열처리한 시료의 자기특성은 7200kA/m의 펄스자장으로 착자 시킨후 진동시편 마그

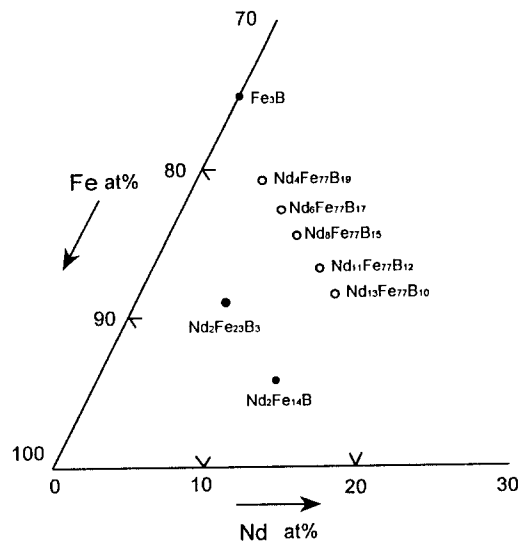


Fig. 1. Composition diagram of Nd_xFe₇₇B_{23-x} (x=4, 6, 8, 11, 13) alloys.

네트미터 (VSM) 장치를 이용하여 측정하였다. 또한, 열처리 후 생성된 강자성상을 분석하기 위하여 VSM 을 이용하여 인가자장 80kA/m 하에서 10℃ /min 로 승온하면서 열자특성을 조사 하였다. 미세조직은 Cu-K α 를 이용한 x-선 회절시험으로 조사하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Nd_xFe₇₇B_{23-x} (4 ≤ x ≤ 11) 급속응고합금에서 열처리 온도에 따른 보자력을 Fig. 2에 나타내었다. 보자력이

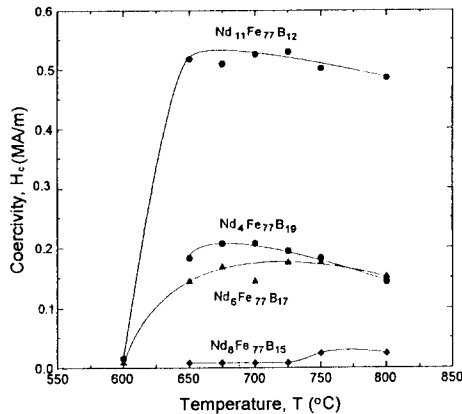


Fig. 2. Temperature dependence of coercivity of Nd_xFe₇₇B_{23-x} (x = 4, 6, 8, 11) alloys.

600℃~650℃ 사이에서 크게 증가하는 것으로 보아 경자성상의 결정화가 이 온도부근에서 급속히 일어남을 추정할 수 있었다. x=8 합금의 보자력에 관해서는 밑에서 설명 할 것이다. Fig. 3은 650℃ 이상에서 열처리한 Nd_xFe₇₇B_{23-x} 합금의 보자력 (iH_c), 잔류자속밀도 (B_r) 및 최대에너지적 (BH_{max})을 Nd 함유량에 대해 나타낸 것이다. 일반적으로 Nd 함유량이 낮으면 Nd₂Fe₁₄B 상의 감소로 보자력이 감소하고 Nd 함유량이 증가하면 반대로 보자력이 증가될 것으로 생각되었으나 실험결과 조성에 따른 iH_c 및 B_r 의 변화가 특이하였다. 즉, x=8 합금에서 iH_c 는 24kA/m (~0.3kOe)로 최소치를 나타내고 그보다 Nd 함유량이 낮거나 높아지면 iH_c 가 증가하는 경향을 보였다. 또한, x=8 이상의 조성에서는 보자력이 증가함에 따라 B_r 이 감소하나 그 이하의 조성에서는 이와 다르게 iH_c 와 B_r 이 동시에 증가하는 결과를 보였다. 이러한 현상을 규명하기 위하여 x-선 회절시험으로 상분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

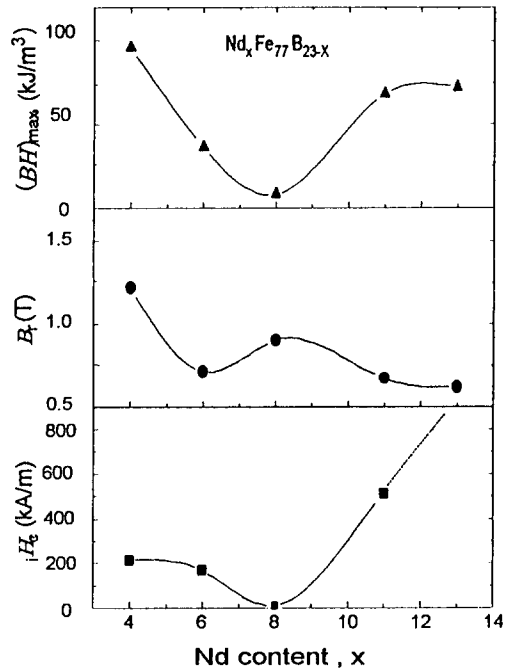


Fig. 3. Nd content dependence of magnetic properties in Nd_xFe₇₇B_{23-x}.

Fig. 4에서 보는 바와같이 x=11 합금인 경우 경자성

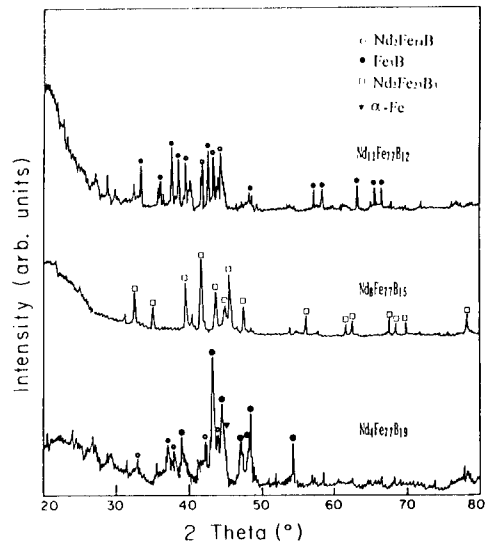


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Nd_xFe₇₇B_{23-x} melt-spun alloys annealed at 675℃.

상인 $Nd_2Fe_{14}B$ 상이 생성되어 있다. 그러나 $x=8$ 합금인 경우 $Nd_2Fe_{14}B$ 은 생성되지 않고 준안정상인 $Nd_2Fe_{23}B_3$ 로만 형성되어 있다. $Nd_2Fe_{23}B_3$ 은 연자기특성을 갖고있어 Fig. 3에서와 같이 $x=8$ 합금의 보자력이 작은 것으로 사료된다. 또한 이 화합물은 $800^\circ C$ 근처에서 $Nd_{1+x}Fe_4B_4$ 와 $\alpha-Fe$ 로 상변이가 일어나며 어떤 온도에서 열처리하여도 $Nd_2Fe_{14}B$ 으로 상변화가 일어나지 않기 때문에 경자기특성을 저해시키는 특징을 갖고있다[6].

한편 $x=4$ 합금은 Fe_3B 와 $\alpha-Fe$ 및 $Nd_2Fe_{14}B$ 등 경자성상과 연자성상이 혼합된 조직을 이루고 있다. 일반적으로, 보자력이 다른 연질 및 경질 자성상이 혼재하는 경우 감자곡선은 계단 모양으로 나타나며 최대에너지적 밀도가 감소한다. 그러나, Fig. 3에서 보는 바와같이 $x=4$ 합금의 최대에너지적 밀도는 $96 kJ/m^3$ 으로 $x=13$ 합금 ($BH_{max} = 71 kJ/m^3$) 보다 높은 값을 나타내었다. 이는 Kneller [2]가 제시한 것과 같이 연질 및 경질 자성상이 자기적으로 coupling 되어 있어 보자력과 잔류자속밀도가 높은값으로 유지되기 때문인 것으로 추측된다. Kneller는 연자성상의 체적분율이 약 90%를 차지하고, 경. 연자성상의 결정입자 크기가 각각 20nm 인 조건에서 두 상간에 교환상호작용이 효과적으로 일어남을 이론적으로 계산하였으며 또한, 실험을 통하여 연자성상이 80-85%인 Nd-Fe-B 급속응고합금으로부터 $95 kJ/m^3$ 의 우수한 경자기특성을 얻었다[1, 2].

본 실험에 사용된 시편의 자성상에 대한 정량적 분석을 위하여 진동시편마그네토미터를 이용하여 열자특성을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서

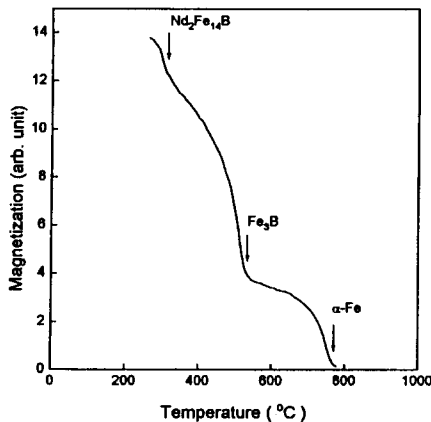


Fig. 5. Temperature dependence of magnetization in $Nd_4Fe_{77}B_{19}$ melt-spun alloy annealed with the optimum condition.

보는 바와같이 $x=4$ 합금은 x-선 회절시험 결과와 마찬가지로 세 개의 상 Fe_3B , $Nd_2Fe_{14}B$ 및 $\alpha-Fe$ 로 구성되어 확인되었다. 이 곡선으로부터 계산한 근사적인 무게분율 (weight percent)은 Fe_3B , $\alpha-Fe$ 및 $Nd_2Fe_{14}B$ 상이 각각 약 50%, 20% 및 30%로 연자성상 : 경자성상 = 70 : 30의 비율을 차지하고있다. Kneller는 연속 x-선 구조해석법에 의한 분석을 통하여 이 합금에서 주상을 이루는 연자성상이 $Fe_{23}B_6$ 라고 보고하였고, Coehoorn 등은 Mossbauer-spectroscopy 분석에 의하여 주상이 Fe_3B 라고 보고하였다. 그러나, 열자곡선측정 및 x-선회절 시험을 통한 본 연구 결과 연자성상으로 주상을 이루는 것은 Fe_3B 이며 $\alpha-Fe$ 또한 상당량 존재함을 알 수 있었다.

Fig. 6은 $Nd_xFe_{77}B_{23-x}$ ($x=4, 8, 13$) 합금의 감자곡선 (demagnetization curve)을 나타낸 것이다. $x=4$ 합금의 경우 연질 및 경질 자성상이 혼재함에도 불구하고 감자 곡선에는 계단이 형성되지 않고 단일상의 곡선과 같은 모양을 하고 있으며, $Br = 1.2 T (130 Am^2/kg)$ 의 높은값을 나타내고 있다. 이는 앞서 언급한 바와같이 두상이 자기적으로 coupling 되어 있기 때문인 것으로 추측하고 있다. $x=13$ 합금의 경우 잔류자속밀도가 낮고 보자력이 크나 $x=4$ 합금은 이와 반대로 잔류자속밀도가 높고 보자력이 작은 특징을 갖고있다. 따라서 $x=13$ 합금의 경우는 퍼미언스 (permeance) 가 낮은 자석제조에, $x=4$ 합금의 경우는 퍼미언스가 높은 자석제조에 적합할 것으로 판단된다.

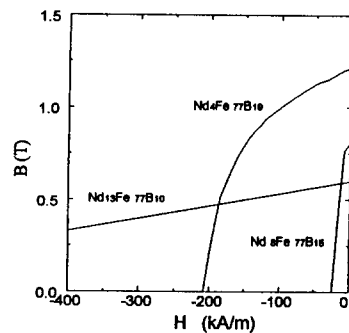


Fig. 6. Demagnetization curves of $Nd_xFe_{77}B_{23-x}$ ($x=4, 8, 13$)

IV. 결 론

$Nd_xFe_{77}B_{23-x}$ ($x=4, 6, 8, 11, 13$) 급속응고합금에

서 $4 \leq x \leq 6$ 합금인 경우 Nd 함유량이 감소할수록 보자력과 잔류자속밀도가 함께 증가하였다. $x = 4$ 합금인 경우 Fe₃B, Nd₂Fe₁₄B 및 α -Fe 등 연질 및 경질 자성상이 혼재한 조직을 이루며 96 kJ/m³ (12 MGOe)의 높은 에너지적을 보였다. $x = 8$ 조성에서 준안정상 Nd₂Fe₂₃B₃가 단일상에 가깝게 생성되며 연자기특성을 나타냈다.

감사의 글

저자중 박우식은 고려대 기초과학지원센터의 연구비 지원을 받아 수행 하였음.

참고 문헌

[1] R. Coehoorn and C. de Warrd, J. Mat. **80**,

101 (1989).

[2] E. F. Kneller, IEEE Trans. Magn. **16**, 3588 (1991).

[3] R. Coehoorn, D. B. de Mooij and C. de Warrd, J. Magn. Magn. Mat. **83**, 228 (1990).

[4] R. Skomski and J. M. D. Coey. IEEE Trans. Magn. **29**, 2860 (1993).

[5] B. X. Gu, B. G. Shen and R. H. Zhai, J. Magn. Magn. Mat. **124**, 85 (1993).

[6] Y. B. Kim, W. S. Park, H. T. Kim, Y. S. Cho, C. S. Kim, M. J. Park and T. K. Kim, J. Appl. Phys, in press (1995).

Magnetic Properties of Nd_xFe₇₇B_{23-x} (4 ≤ x ≤ 13) Melt-Spun Alloys

W. S. PARK, Y. B. KIM, H. T. KIM, Y. S. CHO, and C. S. KIM

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

M. J. PARK

Department of Physics, Korea University, Seoul 136-701, Korea.

(Received 11 January 1995)

Nd_xFe₇₇B_{23-x} ($x = 4, 6, 8, 11, 13$) alloys were prepared by rapid quenching technique. They were crystallized at higher than 650 °C and subsequently the magnetic properties were investigated. The melt-spun alloy of $x = 8$ consisted of nearly single metastable compound Nd₂Fe₂₃B₃ and showed the soft magnetic property. In $8 \leq x \leq 13$ alloys, the coercivities were increased according to the increase of Nd content but the remanences decreased. In $4 \leq x \leq 6$ alloys, the coercivities and the remanences were increased by lowering Nd content. In $x = 4$ alloy, the ratio of soft to hard magnetic phase was 70 : 30 and the energy product was 96 kJ/m³ (12 MG.Oe).