

工學碩士 學位論文

Mechanical alloying 법으로 제조한
Co-Zr 계 합금의
자기적 특성에 관한 연구

2006 年 2 月

釜慶大學校 大學院

材料工學科

鄭 仁 喆

工學碩士 學位論文

Mechanical alloying 법으로 제조한
Co-Zr 계 합금의
자기적 특성에 관한 연구

指導教授 權 海 雄

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2006 年 2 月

釜慶大學校 大學院

材料工學科

鄭 仁 喆

鄭仁喆의 工學碩士 學位論文을 認准함

2005년 12월 일

主 審 工學博士 정 해 용 (印)
委 員 工學博士 박 화 순 (印)
委 員 工學博士 권 해 응 (印)

차 례

Abstact	1
요약	3
1. 서론	5
2. 기초이론	7
2.1 자성체의 발달과정	7
2.2 영구자석 (permanent magnet)	8
2.3 영구자석재료 (Hard Magnetic Materials)의 발전과정	8
2.4 Nd-Fe-B-type 자석	9
2.4.1 소결자석	10
2.4.2 bond 자석	10
2.5 자기이력곡선 (Hysteresis loop)	11
2.6 각형비 (squareness factor)	14
2.7 자성의 종류	15
2.7.1 반자성 (Diamagnetism)	15
2.7.2 상자성 (Paramagnetism)	15
2.7.3 강자성 (Ferromagnetism)	15
2.7.4 페리자성 (Ferrimagnetism)	16
2.7.5 반강자성 (Anti-ferromagnetism)	16
2.8 자구 (Magnetic domain)	17
2.9 자화의 과정 (magnetization process)	18
2.10 결정자기 이방성 (Magnetocrystalline anisotropy)	18
2.11 보자력 기구 (Coercivity mechanism)	19
3. 실험방법	20
3.1 합금의 조성 및 제조 방법	20
3.2 시차 열 분석 (Differential Thermal Analysis: DTA)	21
3.3 열 자기 분석 (Thermomagnetic analysis: TMA)	21
3.4 어닐링 처리	21
3.5 X-선 회절 분석 (X-ray Diffraction: XRD)	22
3.6 시편 진동형 자성 측정 (Vibration Sample Magnetometer: VSM)	22
3.7 조직 관찰	22

4. 결과	23
4.1 Co ₉₀ Zr ₁₀ 합금	23
4.2 Co ₈₀ Zr ₁₈ 합금	27
4.2.1 Co ₈₂ Zr ₁₈ 합금	29
4.2.2 Co ₈₄ Zr ₁₆ 합금	38
4.3 Co ₇₀ Zr ₃₀ 합금	40
4.4 Co ₆₀ Zr ₄₀ 합금	46
4.5 급속가열 열 자기 분석 (Swift TMA).....	47
5. 고찰	50
6. 결론	58
참고 문헌	

Study of magnetic properties of mechanically alloyed Co-Zr alloys

Jeong In-Chul

*School of Materials Science & Engineering,
Graduate School
Pukyong National University*

Abstract

In the present study, $\text{Co}_{100-x}\text{Zr}_x$ ($x = 10 - 40$) alloy prepared by using a mechanical alloying technique was investigated in order to reveal the coeactivity origin and the magnetic properties of Co-Zr system alloys as a function of Zr content and the annealing temperature.

The alloy containing low Zr-content consisted of a large amount of fcc-Co phase and a small amount of $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ phase after annealing, and the alloy could have relatively high magnetization and magnetically soft feature due to the high Co-content. According to increasing Zr- content, the amount of fcc-Co phase was decreased and the amount of $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ phase was increased. Moreover the metastable Co_5Zr phase appeared and then the coercivity was increased. Relatively larger coercivity was obtained at the alloy composition of $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$. According to more increasing of Zr-content, the amount of fcc-Co, Co_5Zr , and $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ phases was decreased and the Co_2Zr phase appeared. In case the Zr-content is 30 at%, the fcc-Co and Co_5Zr phases didn't exist. The $\text{Co}_{70}\text{Zr}_{30}$ alloy consisted of mainly Co_2Zr phase and negligible amount of $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ phase. In case the Zr-content is over 30 at%, the $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ phase disappeared. The Co_2Zr phase couldn't have the coercivity because it is paramagnetic phase at room temperature. The coercivity was obtained only in the alloy containing the Co_5Zr phase.

The $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ alloy consisted of the fcc-Co, Co_5Zr , and $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ phases after crystallization. The

maximum coercivity was obtained after annealing at around 550 °C of crystallization temperature and the coercivity was decreased according to the increase of annealing temperature. The material was contained relatively larger amount of the Co₅Zr phase and fcc-Co phase after relatively low temperature annealing, the amount of these two phases was decreased and the amount of Co₂₃Zr₆ phase was increased according to increasing of annealing temperature. The coercivity depended on the amount of Co₅Zr phase.

The Co₁₁Zr₂ phase reported as one of the candidates of the hard magnetic phase in the Co-Zr system alloys did not appear in any case of this study. The fcc-Co and fcc-Co₂₃Zr₆ phases are ferromagnetic phase but these phases did not show the hard magnetic property because these phases were formed of multi-axial cubic symmetry. So these phases couldn't have the hard magnetic property. The coercivity appeared when the Co₅Zr phase existed and the degree of appeared coercivity depended on the amount of Co₅Zr phase. These results indicate that the origin of Co-Zr system alloys is the metastable Co₅Zr phase. As a result of TMA, the Curie temperatures of the Co₅Zr and Co₂₃Zr₆ phases were 665 °C and 530 °C – 570 °C, respectively.

Mechanical alloying 법으로 제조한 Co-Zr 계 합금의

자기적 특성에 관한 연구

정 인 철

부경대학교 대학원 재료공학과

요약

본 연구에서는 경자기적 특성을 나타내는 Co-Zr계 합금의 보자력의 근원을 밝히고 열 자기적 특성을 분석하기 위해 기계적 합금 법을 이용하여 $\text{Co}_{100-x}\text{Zr}_x$ ($x = 10 - 40$) 합금을 제조하여 Zr 함량과 어닐링 온도에 따른 합금의 상구조 및 자기적 특성을 분석하였다.

Zr 함량이 적은 조성의 합금은 어닐링 후 fcc-Co상과 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상으로 이루어져 있었으며 많은 Co 함량에 의해 높은 자화값을 나타내었고 연자성 특성을 나타냈다. Zr 함량이 증가됨에 따라 fcc-Co상의 양은 감소하였고 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상의 양은 증가하였다. 또한 준안정의 Co_5Zr 상이 나타나기 시작했고 그에 따라 보자력은 증가하여 $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ 조성의 합금에서 최대의 보자력을 나타냈다. Zr 함량이 더욱 증가됨에 따라 fcc-Co, Co_5Zr , $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상의 양은 감소하고 Co_2Zr 상이 나타나기 시작했다. Zr 함량이 30 at% 일 때 fcc-Co상과 Co_5Zr 상은 나타나지 않았고 Co_2Zr 상과 미량의 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상으로 이루어져 있었다. Zr 함량이 30 at% 이상 증가함에 따라 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상은 더욱 감소하여 거의 나타나지 않았다. Co_2Zr 상은 상자성상 이므로 보자력을 가질 수 없었다. 보자력은 Co_5Zr 상이 존재하는 조성에서만 나타났다.

$\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ 조성의 합금은 결정화 이후 fcc-Co, Co_5Zr , $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상으로 이루어져 있었다. 결정화 온도 부근인 550 °C 어닐링 후 1.2 kOe 정도의 높은 보자력을 가졌으며 어닐링 온도가 상승함에 따라 보자력은 감소하였다. 저온 어닐링 후에는 Co_5Zr 상과 fcc-Co상의 양이 상대적으로 많았고 어닐링 온도가 상승함에 따라 이 두 상의 양은 줄고

$\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상의 양은 늘어났다. 보자력은 Co_5Zr 상의 양에 의존했다.

경자성상 후보로 보고되어 온 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$, Co_5Zr , $\text{Co}_{11}\text{Zr}_2$ 상 중 하나인 $\text{Co}_{11}\text{Zr}_2$ 상은 기계적 합금화 과정 중 어떠한 경우에도 나타나지 않았으며 fcc Co와 fcc $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상은 강자성 상이지만 경자기적 특성은 나타내지 않았다. 이 두상은 cubic 구조로 다축의 자화용이 방향을 가지므로 경자성 특성을 가질 수 없었다. 보자력은 Co_5Zr 상이 존재 할 때에만 나타났으며 이 때 나타난 보자력의 세기는 Co_5Zr 상의 양에 의존 하였다. 이 결과들은 Co-Zr 계 합금에서의 경자성상은 준안정상인 Co_5Zr 상임을 나타낸다. 열 자기 분석 결과 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상과 Co_5Zr 상의 T_c 는 각각 530 – 570 °C, 665 °C 였다.

1. 서론

고성능의 영구자석 (permanent magnet)은 현대 산업 각종 설비의 핵심 부품으로서 그 중요성이 날로 증대되고 있다. 고성능 영구자석이 구비해야 할 가장 중요한 특성은 높은 최대에너지적 (maximum energy product: $(BH)_{max}$) 값으로서, 이는 영구자석이 갖는 정자에너지 (magnetostatic energy)의 저장 능력을 나타낸다. $(BH)_{max}$ 은 영구자석의 성능을 나타내주는 가장 중요한 요소 (parameter)이며, 이 $(BH)_{max}$ 값은 그 재료의 보자력 (coercivity: H_c)와 잔류자화 (remanence: M_r) 및 자기이력곡선의 제 2사분면 곡선 즉, 감자곡선 (demagnetisation curve)의 각형성 (squareness)에 거의 전적으로 의존한다.

현재 가장 뛰어난 영구자석은 1982년 일본에서 개발되고 1983년 미국과 일본에서 동시에 발표된 $Nd_2Fe_{14}B$ 경자성상을 이용한 Nd-Fe-B 계 자석으로서, 아주 우수한 특성을 보이고 있으며, 그 최대에너지적은 이론적 최대치($(BH)_{max}$: 64 MGOe)에 근접하고 있다 [1-3].

Nd-Fe-B 계를 이어갈 새로운 영구자석용 재료의 개발을 위한 연구가 활발하게 이루어져 왔으며, 그 연구의 대부분은 희토류 원소 (rare earth: R)를 포함하는 합금 재료에 초점을 두고 진행되어 왔다[4-6]. 희토류 원소계 영구자석 합금은 그 전반적인 특성은 대단히 우수하나 아직 해결되지 않고 있는 태생적인 단점들이 있으며 그것은 고가의 희토류 원소를 원료로 사용하는 것으로 인한 제품의 고가, 그리고 낮은 자기변태 온도 (curie temperature: T_c)로 인한 낮은 열적 특성, 높은 산화 반응성에 의한 내부식성 결핍 등으로서, 이들은 아직도 해결해야 할 과제로 남아있다.

따라서, 영구자석 연구분야에서는 오랫동안 희토류 원소를 원료로 사용하지 않고 자기변태 온도가 높아서 자기적 특성의 열안정성이 우수한 새로운 영구자석용 재료 개발에 대한 필요가 항상 존재해 왔으며, 열적 특성이 우수한 Co 계 합금에서 새로운 영구자석 재료용 화합물의 존재가 밝혀지면서 이에 대한 많은 연구가 이루어져 왔다 [7-10].

1989년 A. Mitra Ghemawat 등[7]이 Co-Zr-B 계 합금에 대한 실험 중 경자성적 특성을 발견한 이래 Co-Zr-B계 합금의 특성 향상과 보자력의 원인을 규명하려는 연구가 많이 이뤄졌으며[8, 9, 17, 18] 이 과정 중 Co와 Zr만으로 구성된 합금에서도 경자성 특성이 나타났다. 이 결과의 의미는 Co-Zr 계의 합금에 경자성상이 존재하고 B는 특성 향상을 돕는 역할을 한다는 것을 나타낸다[8,9]. Co-Zr 계 합금에서 B의 역할은 결정립 성장을 억제하여 미세한 조직 형성을 유도해 보자력을 증가 시키는 역할을 한다[17]. Co-Zr 계 합금의 특성 향상에 대한 많은 연구가 있었으며 상당한 보자력을 얻어왔으나 [16,17] 현재까지 희토류 원소계 영구자석 합금의 특성과는 비교할 수 없다. Co-Zr 계

합금의 특성을 향상시켜 상업적인 적용을 가능하게 하기 위해서는 우선 이 합금 계에 존재하는 경자성 특성의 근원을 밝혀내어 그 특성을 극대화 시키는 것이 중요하다.

이 Co-Zr 계 합금에 대해 보고되어 온 많은 연구 내용들은 그 합금의 자기적 특성치 이외에는 일관성이 없다. 즉 보자력, 포화자화 (saturation magnetization: M_s), 잔류자화 (M_r : remanence), 자기변태 온도 등의 값은 일관성이 있어왔으나 보자력을 가지게 하는 경자성상은 무엇인지, 각 자기변태 온도는 어떤 상의 것인지 등은 각 연구마다 다른 분석을 하고 있다.

보고된 바에 따르면 melt-spinning process를 이용한 리본에서만 경자기적 특성을 나타냈으며[7-9,16-18] 이 결과는 경자성상은 평형상이 아닌 준 안정상이기 때문에 판단된다. 대표적인 비평형 가공공정으로 melt-spinning process를 사용하고 있으나 이 공정의 가장 큰 단점은 재료 내 미세 구조적 불균일성이 크다는 점이다.

자성합금 재료를 비정질 혹은 그에 가까운 상태로 활성화시키면서 재료 내의 미세 구조적 불균일성을 최소화할 수 있는 비평형 가공방법으로는 기계적 합금화 (mechanical alloying) 혹은 기계적 밀링 (mechanical milling) 등이 효과적으로 이용될 수 있는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 이러한 재료 내 구조적 불균일성을 최소화할 수 있는 비평형 가공방법으로서 기계적 합금화를 이용하여 재료를 비정질 혹은 그에 가까운 상태로 활성화시키고 어닐링하여, 이 재료의 미세조직, 자기적 특성, 열자기적 특성 등을 조사하여 비평형상과 재료의 보자력의 상관관계를 규명하여 궁극적으로는 Co-Zr 합금계의 보자력 원인을 확인하고자 한다.

2. 기초 이론

2.1 자성체의 발달과정

자석 (Magnet)의 역사는 자철광 (Magnetite)이 인간에게 알려진 후부터 유래하는데 철을 끌어당기는 힘을 가진 이 광물은 그리스의 마그네시아 (Magnesia)라는 지방에서 특히 많이 나왔기 때문에 이 지방의 이름을 따서 현재의 어원 “Magnet”이 형성된 것이다. 현재 일반적으로 잘 알려져 있는 막대자석과 말굽자석은 이러한 자연 자석들의 직계 후예로 분류할 수 있다. 또한 우리가 살고 있는 지구도 하나의 커다란 “자연 자석”으로 자침에 대한 지향 작용은 고대로부터 잘 알려져 왔고, 중국에서는 약 3000년 전부터 나침반을 만들어 실생활에 이용하기도 하였다. 철조각을 자철광에 대거나 문지르면 자화되어 자석의 성질을 띠는데 이러한 자철광이나 철조각을 나침반 지침 (compass needle)으로 사용했기 때문에 이 광물을 웨이스톤 (waystone) 또는 로드스톤 (loadstone)이라 부르기도 한다.

이처럼 아득한 옛날부터 신비한 힘의 작용으로 인해 많은 사람들의 이목을 끌었던 자기학에 관한 체계적인 연구는 1600년경 길버트 (W. Gilbert)에 의해 시작되었다. 그의 자석에 관한 4가지 초보지식을 전했다.

- (1) 자석은 이상한 힘을 갖고 있어 그 힘으로 서로를 밀치거나 끌어 당긴다.
- (2) 자석은 성질이 다른 남과 북의 2가지 극을 갖고 있다.
- (3) 자석은 실에 매달아 놓았을 때 남과 북의 방향을 향한다.
- (4) 지구는 하나의 커다란 자석이다.

그후 1820년에는 덴마크의 물리학자 에르스테드 (Oersted)에 의해 도선을 흐르는 전류가 자침에 영향을 준다는 사실이 발견되면서부터 전기와 자기 사이에 연관성이 있음을 알게 되었으며, 1825년 처음으로 자철광보다 큰 자장을 내는 전자석 (electromagnet)이 만들어졌다. 그리고 현대적 의미의 전자기학의 발달은 1831년 파라데이 (Faraday)가 자기 유도를 설명하면서 시작되었다고 보는 것이 보편적인 견해이다.

또, 한편으로 자성체에 관한 연구에 있어 중요한 부분은 1928년 하이젠베르크 (W. Heisenberg)가 금속의 강자성을 양자론에 입각하여 설명하면서 비롯되었으며, 이 양자론적 설명은 Fe_2O_3 를 주체로 하는 여러 가지 페라이트 (ferrite)의 강자성에 대하여 설명을 하는데 중요한 이론적 뒷받침을 해 주었다.

그 후 1933년에 일본의 카토 (Kato)와 타케이 (Takei)에 의해 Co-ferrous ferrite계의 영구 자석이 세계 최초로 개발됨과 동시에 유럽에서는 큐리 (Curie)와 랑게빈 (P. Langevin)에 의해 상자성 (paramagnetism)에 관한 연구가 체계화되었고, 바스 (P. Weiss)

에 의해서는 미세 자기이론과 자구 이론이 정립되었다.

한편 네덜란드의 필립 (Philips)연구소에서는 베르웨이 (Verway)와 스넵(Snoek)에 의해 페라이트의 자성과 결정 구조에 관한 연구가 진행 되었다. 1948년 프랑스에서는 닐 (Neel)의 페리마그네티즘 (ferrimagnetism)에 관한 이론 정립에 힘입어 페라이트의 자기적 특성을 이해할 수 있게 되었다.

오늘날 통신 기술, 음향영상 기술, 전기기계 공업, 계측기기 기술, 컴퓨터 기술, 자동차 기술, 자동차 공업, 석유화학 공업, 자기분리 기술, 생물공학과 자기치료 및 건강기기 등 매우 넓은 응용 범위에서 사용되고 있는 신기술의 중요한 기초 물질이 되었다.

2.2 영구자석 (permanent magnet)

영구자석이란 외부로부터 전기적 에너지의 연속적인 공급 없이도 유용한 외부자계에 너지를 갖는 자성 재료를 말한다. 특별한 외부 환경조건 외에서는 말 그대로 영구히 자기장을 뿜어내는 신비의 금속 혹은 돌인 것이다. 이러한 특징을 이용해 여러 가지 간단한 공구에서부터 첨단 산업 분야의 필수 재료로 사용되고 있다. 특히 전기적 에너지를 공급하기 위한 부가적인 장비들의 필요를 배제해 전기·전자제품의 초소형화와 고성능화를 이룰 수 있게 한다.

2.3 영구자석재료 (Hard Magnetic Materials)의 발전과정

근대 영구자석재료의 개발은 1917년 일본에서 탄소강에 W, Cr을 첨가하여 마르텐사이트 변태를 일으켜 영구자기적 성질을 향상시킨 KS 강이 개발부터 시작되었다. 1933년 Fe, Ni, Al의 합금인 MK 강이 시장생산 되었고 석출기술의 향상으로 재료의 보자력을 향상시킬 수 있었다. 같은 해에 Co-페라이트가 개발되었고, 이 MK 강과 Co-페라이트는 1936년 알니코 (Alnico) 자석의 개발과 1950년대 향상된 페라이트 개발의 초석이 되었다. 1950년 산화물 영구자석인 Ba-페라이트, Sr-페라이트가 개발되었다. 이 산화물 영구자석의 장점은 다른 영구자석에 비해 가격이 저렴하다는 것이다. 1966년, 보다 우수한 영구 자기적 성질을 가진 Hexagonal RCo₅ (rare-earth metal: R)화합물이 개발되었고 이후 더욱 향상된 자기적 성질을 가진 SmCo₅, Sm₂Co₁₇ 가 개발되었다. 1983년 미국과 일본에서 Nd-Fe-B계 합금의 새로운 희토류-천이금속 자석을 개발하였다. 이 Nd-Fe-B계 재료는 상온에서 다른 어떤 재료보다도 우수한 영구자기적 성질을 띠고 있다. Fig.

2.1은 영구자석의 발전과정을 도식적으로 보여준다.

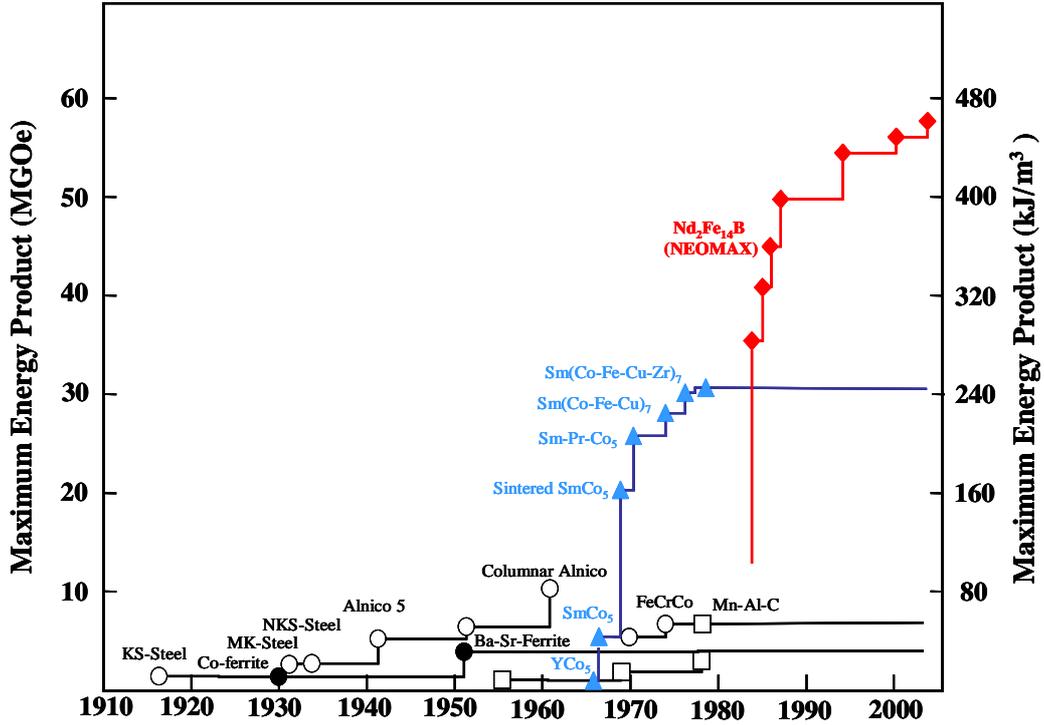


Fig. 2.1. Development of permanent magnet materials.

2.4 Nd-Fe-B-type 자석

Nd₂Fe₁₄B 상은 1982년 일본에서 최초 개발되었으며 1983년에 일본과 미국에서 동시에 보고되었다. 현존하는 가장 우수한 자석으로 평가 받는 Nd-Fe-B 계 자석은 계속된 특성 개발이 이루어져 최근 이론적 최대 에너지적 64 MGOe에 근접하는 474 kJ/m³ (= 60 MGOe)의 특성이 보고된바 있다.

고특성의 Nd-Fe-B 계 자석의 문제점으로는 T_c 가 312 °C로 낮기 때문에, 열적안정성이 나쁜점을 들 수 있다. 이 대책으로서는 Co의 첨가 (Nd₂Fe₁₂Co₂B)에 의해 T_c 를 상승 (100 °C정도 상승)시키거나, Tb, Dy 등을 첨가함으로써 보자력 (H_c)을 증가시켜 온도 상승 시에 저하된 보자력이 초기 Tb, Dy 등을 첨가시키지 않은 재료의 보자력 정도 가질 수 있게 하는 대책이 있다. 또, 내식성의 문제가 있기 때문에, 이온 증착에 의해 Al, Ni을 코팅하는 등 산화방지 막을 형성 시켜 사용하고 있다.

Nd-Fe-B type 자석 제조법으로는 소결자석 제조법과 bonded자석 제조법 등이 있다.

2.4.1 소결자석

소결자석은 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 금속간 화합물의 화학양론적 조성보다도 Nd가 과량 첨가된 조성의 원료를 사용해서 제조된다. 먼저 주조합금을 기계적 방법 또는 수소파쇄 (hydrogen decrepitation)에 의해 조대한 분말로 만든 후 분말의 산화를 방지하는 분위기에서 미세한 단결정 분말로 milling 한다. 이 분말을 자화 용이 방향으로의 배향을 위해 자장중에서 성형하여 약 1150 °C에서 소결한다. 소결한 다음 성형 및 착자과정을 거쳐 소결자석을 제조한다. 그 조성내에는 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상 이외에 Nd-rich상과 B-rich상이 있다. 그 중 Nd-rich상은 600 °C이상의 온도에서 액상이 되기 때문에 소결반응의 촉진, 입자표면의 결함을 제거하는 효과가 있고, 역자구의 발생 site를 제거하는 역할을 하고 있다. 그러나, 비강자성상이기 때문에 자석의 자화값은 저하하고, 산화가 되기 쉬운점 등의 문제점이 있다. 따라서 Nd의 양을 가급적 적게 유지할 필요가 있다. 최근, 조성을 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 화학양론적 조성에 가깝게 한 합금에 있어서 용해주조방법, 분쇄방법, 배향방법 등 제조법의 발전에 의해 높은 최대에너지적 $((BH)_{\max})$ 이 얻어지고 있다.

2.4.2 bond 자석

bond자석이란 Nd-Fe-B 자석분말과 수지, 플라스틱 또는 저융점합금 등의 결합제를 균일하게 혼합한 뒤 압축, 압출 혹은 사출성형 방법으로 제조하는 일종의 복합 자석 재료이다.

bond자석의 장점으로는 첫째 목별 (batch type)로 생산하기가 쉽고, 사출성형, 압출성형 등이 가능하여 제품의 질량분산성이 작다. 소결자석과 비교하여 작은 설비에서 큰 목의 생산이 용이하다. 둘째, 치수의 정밀도가 높다는 것이다. 소결자석의 수축률이 약 15~20%인데 반하여 플라스틱 본드자석의 수축률은 0.2 ~ 0.5 %이다. 또 변형이 없기 때문에 2차 가공 없이 정밀도가 높은 제품을 얻을 수 있다. 셋째, 형태의 자유도가 크기 때문에 복잡한 형태의 제품을 만들 수 있다. 넷째, 기계적 강도가 좋아 소결자석에 비하여 파쇄 되거나 파면이 생기고 모서리나 꼭지점 등이 떨어지지 않는다. 마지막으로 비중이 작아서 일반적으로 K_4 는 5.4~7 g/cm³정도로 가볍다. 이 외에도 소결자석에 비하여 비자성체인 결합제가 혼입되어 있으므로 자기성능은 떨어지지만 본드자석은 전통적인 제조방법이 갖지 못한 장점을 가지고 있기 때문에 여러 장점을 충분히 살려 유효하게 이용할 수 있다. Nd-Fe-B type bonded 자석용 분말의 제작방법으로써는 melt spun법을 주로 사용하고 있지만, 최근 수소를 이용한 HDDR법 등도 보고되고 있다.

2.5 자기이력곡선 (Hysteresis loop)

탈자 상태에 있는 자성 재료에 임의의 방향으로 자장을 가하면 자장의 방향을 따라서 자화가 일어나고 자화의 크기는 외부에서 가해 주는 자장의 크기에 비례하여 증가한다. 외부 자장의 크기가 계속해서 증가하면 일정 값까지 증가한 후 더 이상 증가하지 않고 포화 상태에 도달한다. 이 때의 자화 값을 포화자화 (saturation magnetization) 또는 자발자화 (spontaneous magnetization)라고 한다. 탈자 상태에서 포화자화 상태에 이르기까지의 곡선을 초기자화곡선 (initial magnetization curve) 혹은 처녀자화곡선 (virgin magnetization curve)이라고 부른다 (OABC). 영구자석의 경우, 포화에 도달한 후 가해 주던 자장의 세기를 점차 줄여 자장을 제거한다면 자화 값은 초기자화곡선의 경로를 따라서 감소하여 완전한 탈자 상태로 되돌아 가는 것이 아니라, 주위에 가해진 자장이 없는 상태에서도 일정 크기의 자화 값을 갖는다. 이 때의 자화 값 즉, 주위에 가해진 자장이 없는 상태에서의 자화 값을 잔류자화 (remanence)라고 한다(D). 잔류자화 상태에서 자장의 극성을 반전시켜 자장을 가해 주면 자화 값은 잔류자화로부터 점차로 감소하여 0에 도달한다. 자화 값이 0이 되기까지 가해 주는 반자장의 세기를 보자력 (coercivity)이라고 한다(E). 반대 방향으로 자장을 계속해서 증가시키면 자화는 역 방향으로 일어나고 자장이 점차로 증가함에 따라 포화자화 상태에 도달한다. 포화에 도달한 후 자장을 다시 반전시켜서 가해 주면 자화는 G점을 지나 처음의 포화 상태에 도달한다. 이와 같이 자장의 방향에 따른 자화 곡선의 순환은 대칭적인 곡선을 남긴다. 이러한 자화 곡선을 자기이력곡선 (hysteresis curve or hysteresis loop) (Fig. 2.2)이라고 하며, 자기이력곡선의 2사분면에 해당되는 곡선을 감자 곡선 (demagnetization curve)이라고 한다. 감자 곡선의 특징은 영구자석의 성질을 나타내는데 흔히 사용되고 있다.

공학분야에서 이러한 자화(M) 대 자장(H) 곡선보다는 자기유도(B) 대 자장(H) 곡선이 더욱 더 유용하게 사용되고 있다. 자기유도(B), 자화(M) 및 자장(H)사이의 관계는 아래와 같다(Fig. 2.3).

$$B = 4\pi M + H$$

자기유도 (B) 대 자장 (H) 곡선에서 자장을 줄여서 자장이 0이 될 때의 자기유도를 잔류자기유도 (remanence)라고 하며 M 대 H 곡선과 B 대 H 곡선의 보자력을 구분하여 각각 고유 보자력 (intrinsic coercivity: H_c), 유도 보자력 (induction coercivity: H_c')이라고 한다. 우수한 영구자석이 되기 위해서는 보자력과 잔류자화가 높아야 한다. 자기이력 곡선의 2사분면에서 B 와 H 의 곱은 자석을 탈자 시키는데 필요한 에너지에 해당하며

영구자석은 최대 B 와 H 의 곱인 $(BH)_{\max}$ 가 클수록 자기적 성질이 우수하다(Fig. 2.4).

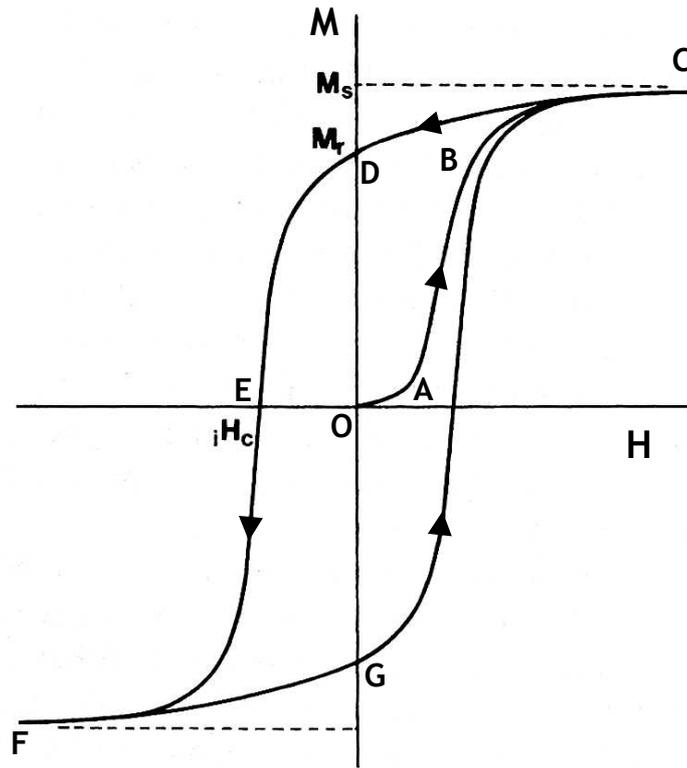


Fig. 2.2. Initial magnetization curve and hysteresis loop.

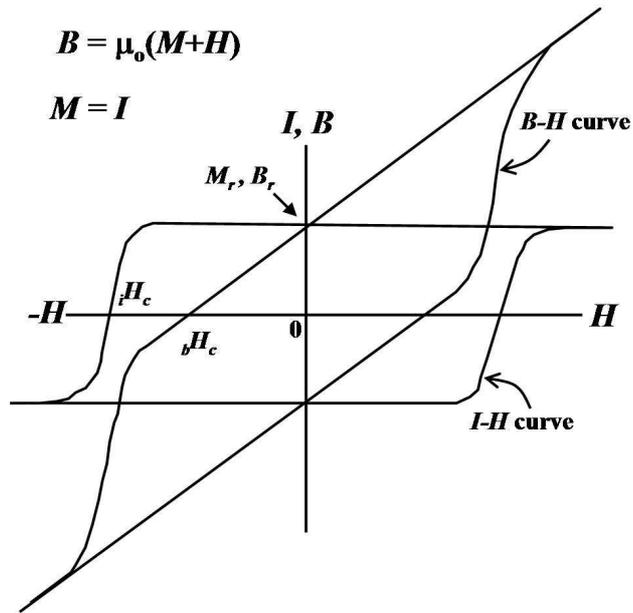


Fig. 2.3. $B-H$ curve and $M-H$ curve.

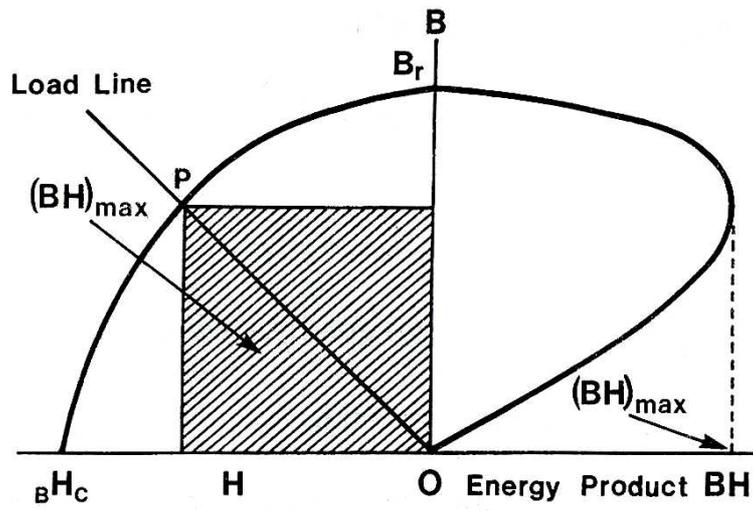


Fig. 2.4. $B-H$ curve and $(BH)_{max}$.

2.6 각형비 (squareness factor)

고성능의 영구자석이 구비해야 할 다른 성질로서는 각형비 (squareness factor)를 들 수 있다. 각형비는 탈자화 되는 동안 영구자석의 안정성을 평가하는 데 유용하게 사용된다. 각형비는 90 % remanence (B_r)에 해당하는 자계값 (H_k)과 고유 보자력 (iH_c)과의 비로 정의한다(Fig. 2.5).

$$\text{각형비} = H_k / iH_c$$

여러 가지 목적으로 응용되고 있는 영구자석은 흔히 반자장(demagnetization field)내에서 사용되고 있으므로 보다 큰 자기유도를 유지하기 위해서는 각형비가 1에 가까울수록 바람직하다.

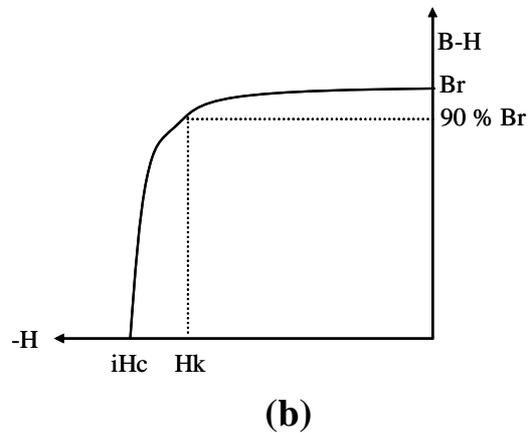
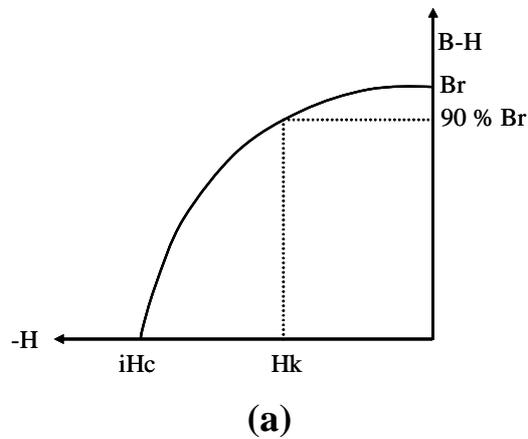


Fig. 2.5. $B-H$ versus H curve showing squareness factors.

2.7 자성의 종류

2.7.1 반자성 (Diamagnetism)

자기 모멘트 (magnetic moment)에 기여하는 요소 중에 첫 번째는 전자의 스핀 (spin)이며 두 번째는 원자핵 주위를 회전 운동하는 전자의 orbital angular 모멘트이고, 세 번째는 외부자계에 의해서 유도된 orbital moment이다. 이 중 오직 세 번째 요인에 의해서 diamagnetic 재료는 매우 약한 자화 값을 나타내며 그 자화 값은 외부의 자장에 대하여 음의 값을 나타낸다. 따라서 diamagnet의 자화율 (magnetic susceptibility)은 음의 값을 가지며 대표적으로 10^{-5} 이다. diamagnetism은 다음과 같이 설명할 수 있다.

원자핵 주위를 운동하는 전자의 orbital은 세차운동을 하며 orbital plane은 자계의 방향에 수직하는데 세차운동이 외부자계에 놓여진다면 외부 자장 축에 대하여 또 다른 회전 운동을 발생시킨다. 이 때 외부 자장에 의해서 유도된 orbital 운동은 원래의 orbital 운동과 반대 방향으로 회전하므로 자기 모멘트는 외부 자장의 방향과 항상 반대 방향이 된다. 대표적인 diamagnetic 물질로는 Cu, Au, Ag, Bi 등이 있다.

2.7.2 상자성 (Paramagnetism)

paramagnetism에서의 자화는 자장에 비례하여 증가하지만 매우 약한 자화 값을 가진다. 만약 가해 주는 자장이 없다면 paramagnet의 원자 moment는 매우 낮은 온도에서도 열적 교란에 의해서 무질서하게 배열하여 자화를 상실한다. paramagnet의 자화율 (susceptibility) χ 는 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ 정도이며 온도에 대하여 반비례 관계를 갖는다.

$$\chi = C / (T - \theta)$$

여기서 C는 Curie 상수이며 θ 는 온도에 대한 상수로서 양수, 음수 또는 0을 가질 수 있다. Curie 법칙을 따르는 물질에 대해서 θ 는 0이며 θ 가 양수일 때는 χ 가 증가하며 θ 가 음수일 때 χ 는 감소한다.

2.7.3 강자성 (Ferromagnetism)

ferromagnetic 물질의 원자의 자기 모멘트는 서로 같은 방향으로 정렬되어 있기 때문에 외부의 자장이 없어도 자발적으로 자화되어 있다. 만약에 온도를 상승시키면 열적 교란에 의하여 ferromagnetic 정렬 상태가 흐트러져서 자발자화는 온도와 함께 감소한다. 온도가 더욱 상승하여 자발자화가 소멸될 때의 온도를 Curie 온도라고 한다.

1906년 Weiss는 ferromagnetism을 설명하기 위하여 molecular field 가설을 발표하였다. ferromagnet에는 자화에 비례하는 자장이 존재해서 이 자장이 이웃한 원자들의 자기 모멘트를 같은 방향으로 정렬시킨다고 설명하였다. Weiss의 이 가설은 ferromagnetism의 기본 현상을 잘 설명해 주었으나 그가 주장한 molecular field의 발생 원인은 설명할 수

없었다.

그러나, 1927년 Heisenberg는 양자역학 이론을 도입하여 지금까지 알 수 없었던 molecular field의 발생 원인을 잘 설명하였다. 그는 ferromagnetic 물질에는 전자들 사이의 상호작용을 일으키는 coulomb force 이외에도 또 다른 힘이 존재한다고 하였는데 이것을 exchange force라고 하였다. exchange force는 이웃한 원자들의 자기 moment를 같은 방향으로 나란히 또는 서로 반대 방향으로 정렬시키기도 한다. exchange force의 부호는 그 물질이 ferromagnetic인지 antiferromagnetic인지를 결정하며 그 크기는 물질의 Curie점을 좌우한다. exchange force는 원자간 거리에 따라 그 힘의 작용이 매우 급격하게 떨어지기 때문에 최근접원자 이상 그 힘이 미치지 못한다. 따라서 ferromagnetism에서 자기 모멘트는 원자간 거리에 매우 민감하다.

2.7.4 페리자성 (Ferrimagnetism)

ferromagnetic 물질에서 원자의 자기 모멘트는 반대 방향으로 나란히 정렬되어 있으나 서로 반대 방향으로 정렬하고 있는 모멘트 중 어느 한 방향의 모멘트의 합이 다른 한 방향의 모멘트의 합보다 크다. ferromagnetic물질의 자발자화는 서로 반대 방향으로 정렬된 모멘트의 차와 같다. ferromagnetism에서는 온도가 상승함에 따라 열적 교란에 의하여 원자 모멘트의 정렬은 불규칙해져서 자발자화는 감소한다. 온도가 더욱 상승하여 Curie 점에 도달하면 원자 모멘트 의 정렬은 완전히 불규칙해져서 자발자화는 나타나지 않는다.

2.7.5 반강자성 (Anti-ferromagnetism)

anti-ferromagnetism 물질의 원자 모멘트는 동일한 크기의 모멘트가 서로 반대 방향으로 정렬되어 있다. Antiferromagnetic 물질은 온도가 상승함에 따라 자화율은 증가하고 임계온도 Neel temperature에서 최대값을 보인다. Neel temperature 이상에서는 원자의 모멘트가 불규칙적으로 정렬되어 자화율은 감소한다.

2.8 자구 (Magnetic domain)

강자성 재료에서는 많은 원자의 자기 모멘트가 같은 방향으로 나란히 정렬되어 있다. 자발자화가 한 방향으로 나란히 정렬되어 있는, 장 범위 규칙이 있는 영역을 자구 (magnetic domain)라고 부른다. 그러나 상자성 재료에는 이러한 장 범위 규칙이 있는 영역이 존재하지 않는다. 이것은 원자의 자기 모멘트가 열적 에너지에 의한 교란으로 불규칙적으로 정렬되었기 때문이다. 강자성 재료의 탈자 된 상태는 자구 각각이 정자기적 에너지를 상쇄 시키는 자기적 폐 회로를 형성시키는 구조로 배향됨에 따라, 거시적으로 자기 모멘트의 합이 0 이 되었기 때문이지 원자의 자기 모멘트 그 자체가 사라진 것은 아니다.

자구 경계 영역 즉, 한 자구와 다른 자구 사이의 경계를 자벽 (magnetic domain wall 또는 Bloch wall)이라고 한다. 결정자기 이방성 에너지 (magnetocrystalline anisotropy energy)는 자벽의 두께를 줄이려고 하지만 교환 에너지 (exchange energy)는 자벽의 두께를 증가시키려고 한다. 이 두 가지 상반된 결정자기 이방성 에너지와 교환 에너지가 균형을 이루는 점에서 자벽의 두께가 결정된다. 일반적으로, 자벽은 수백 개의 원자 층으로 이루어져 있다.

만일 한 개의 자구로 이루어진 큰 단결정 자성 재료가 있다면 magnetic energy를 줄이기 위해서 자구는 자발적으로 여러 개의 자구로 나뉘어지려고 하지만 무한정 작아질 수는 없다. 이것은 한 개의 자구가 여러 개의 자구로 나뉘어 진다면 이 때 마다 각각의 자벽이 형성되고, 자벽의 면적이 증가할수록 내부 에너지는 증가하기 때문에 두 인자 사이의 에너지가 균형을 이룰 때 비로소 자구의 크기가 결정되기 때문이다.

$$E = E_{ms} + E_{wall} = 1.7 M_s^2 D + \gamma L / D$$

(E_{ms} : magnetostatic energy, E_{wall} : magnetic domain wall energy)

D : magnetic domain 의 두께

L : 결정의 두께

γ : wall 면적 당 domain wall energy

$$dE / dD = 1.7 M_s^2 - \gamma L / D^2 = 0$$

$$D = \sqrt{\gamma L / 1.7 M_s^2}$$

$$E = 2\sqrt{1.7 M_s^2 - \gamma L}$$

2.9 자화의 과정 (magnetization process)

각각의 자구는 자발적으로 포화자화 (saturation magnetization: M_s)까지 자화되어 있지만 이들 자구의 자화 방향은 서로 다르기 때문에 ferromagnetic material은 전체적으로 순 자화 (net magnetization)를 나타내지 못한다. 외부에서 자장을 가해 주면 ferromagnetic 재료는 자화가 되며, 자화의 과정은 각 자구의 정렬상태가 완전히 불규칙한 다자구 (multi-domain) 상태에서 자구 모두가 같은 방향으로 자화되어 있는 단자구 (single domain) 상태로 전환되는 과정이라 할 수 있다.

자장이 가해짐에 따라서 자기 모멘트가 자장과 평행에 가깝게 배열한 자구가 우선적으로 성장하고 자장의 방향과 나란하지 않는 자구는 그 영역이 축소되어 전체적으로 자화는 증가한다. 자구의 성장은 자벽의 이동에 의해서 이루어진다. 자화 값이 포화에 가까워짐에 따라 자구의 성장은 더 이상 일어나지 않고, 포화에 도달하기 위해서는 자구 내의 자기 모멘트가 자장과 나란한 방향으로 회전하여야 한다.

2.10 결정자기 이방성 (Magnetocrystalline anisotropy)

결정자기 이방성이란 결정학적 우선배향을 갖는 재료에서 어떤 한 방향 (자화 용이 방향: Easy Magnetization Direction)으로의 자화가 다른 방향으로 보다 더 잘 일어나는 성질을 말한다. 결정자기 이방성은 주로 spin 모멘트와 orbit 모멘트의 coupling에 의한 상호작용으로 일어난다. 외부자계가 전자의 spin을 재 배향시키면 전자의 orbit 또한 재 배향되는데 orbit는 격자와 강하게 coupling되어 있으므로 회전하려는 spin의 축이 이탈하지 못하도록 작용한다. 이처럼 자화 용이 방향에서 spin의 축을 회전시키는데 필요한 에너지를 결정자기이방성 에너지 (magnetocrystalline anisotropy energy)라고 하고 이것은 spin-orbit coupling을 극복하는 데 필요한 에너지와 같다. 즉 자화 용이 방향으로 정렬해 있는 각각의 자기모멘트를 외부자계와 동일한 방향으로 회전시키는데 필요한 에너지이다.

2.11 보자력 기구 (Coercivity mechanism)

결정이 임계 단자구 크기 보다 크든 작든 간에 고유 보자력 (intrinsic coercivity)는 다음과 같이 주어진다.

$$H_c = 2K / M_s$$

그러나 실험적으로 보자력은 결정의 크기가 커질수록 급격히 떨어지는 것을 관찰할 수 있다. 이처럼 이론과 실험 사이에는 큰 불일치가 있고 이것을 Brown's paradox라고 한다. Brown's paradox는 역자구 (reverse domain)의 핵 생성과 자벽의 이동에 의한 자화의 반전 (magnetization reversal)으로 설명할 수 있다. 앞의 식은 결함이 없는 완전한 구형의 결정을 전제로 한 것이지만 실제의 결정은 전위와 공공, 균열 (crack)과 pit 등 여러 가지 많은 결함을 가지고 있을 뿐만 아니라 결정의 모양도 불규칙적이다. 따라서 실제 결정에는 결함에 의한 반자장 (demagnetization field)이 존재한다. 단자구에서 자벽의 핵 생성은 반자장이 존재하는 결함 영역에서 훨씬 쉬워진다. 이렇게 생성된 자벽은 외부에서 H_d 보다 큰 자계만 걸어 주더라도 결정 전체로 쉽게 이동해 갈 수 있다. 다른 한편으로, 자벽의 핵생성자리로 작용하는 결함은 자벽의 이동을 방해하는 작용을 하기도 한다. 결정자기 이방성 상수가 매우 큰 재료에서는 자벽이 대단히 얇기 때문에 점결함조차도 자벽의 고착자리로 작용할 수 있다. 그러므로 결함은 핵생성 자리로 작용하여 보자력을 감소시킬 수도 있고 자벽의 고착 자리로 작용하여 오히려 보자력을 증가시킬 수도 있다. 일반적으로, 큰 결함은 역자구의 핵생성 자리로 작용하며 작은 결함은 자벽의 이동을 방해하는 고착자리로 작용한다.

3. 실험방법

3.1 합금의 조성 및 제조 방법

본 실험에서는 Co-Zr 계 합금의 경자성상을 확인하고 자기적 특성을 분석하기 위해 비평형 가공 공정 중 재료 내의 미세 구조적 불균일성을 최소화 할 수 있는 비평형 가공 공정으로 기계적 합금법 (mechanical alloying)을 사용하여 $\text{Co}_{100-x}\text{Zr}_x$ ($x = 10 - 40$) 합금을 제조하여 실험 하였다.

합금의 조성: $\text{Co}_{100-x}\text{Zr}_x$ ($x = 10, 14, 16, 18, 20, 30, 40$)

기계적 합금법이란 합금 제조 시 원료 금속들을 용점 이상 가열하여 합금화 시키는 일반 적인 방법과는 달리 원료 금속들을 high energy mill을 사용하여 미세한 비정질 (amorphous) 상태의 분말로 활성화 시킨 후 어닐링하여 결정화 시켜 합금을 제조하는 공법이다.

Co 분말 (순도 99.9 %이상)과 Zr 분말 (순도 99 %이상)을 초고순도 Ar (순도 99.9995 %이상) gas 분위기의 글러브 박스에서 steel pot에 직경 12.8 mm 의 경화 처리된 steel ball 과 함께 장입하였다. 이때 steel ball과 원료 금속 분말의 비율은 20:1 이었고 원료 금속 분말의 무게는 6.5 g이었다.

원료 금속 분말이 장입된 pot는 high-energy shaker mill을 사용하여 여러 시간 간격 동안 shaker milling 하였다. 최적의 milling 조건을 찾기 위해 5 ~ 40시간의 시간 범위에서 milling한 결과 20시간의 조건에서 충분한 활성화가 이뤄졌다고 판단되며 공정상 가장 효율적인 시간으로 판단되어 모든 milling 시간은 20시간으로 고정하여 실험하였다.

milling이 끝난 후 시편은 산화를 방지하기 위하여 글러브 박스에서 cyclohexane에 적셔진 상태로 회수했다.

3.2 시차 열 분석 (Differential Thermal Analysis: DTA)

동일한 조건 하에서 시험시편과 기준시편을 일정한 속도로 가열 또는 냉각하였을 때 발생하는 두 시편간의 온도차이를 시간 또는 온도의 함수로써 측정하는 열분석 방법이다. 시편과 열 적으로 비 활성인 기본 물질, 예를 들면 알루미나 (Al_2O_3)를 각각 같

은 용기에 넣어, 두 물질을 같은 조건 하에서 주위의 온도를 일정한 속도로 올리거나 내리면서, 두 물질 사이의 온도차를 연속적으로 측정하여 시료의 온도변화에 따른 열적 변화를 정량 분석하는 것이다. 시편은 탈수·변태에 따른 열적 변화가 생기면 온도차를 나타내어 흡열 또는 발열반응으로 기록된다.

milling이 끝난 비정질 상태의 합금 분말의 결정화 온도 및 열적 특성을 조사하기 위하여 시차 열 분석을 하였다. 본 실험에서 사용한 시차 열 분석장치는 K-type 열전대 2개와 인코넬 (inconel)로 만들어진 crucible 2개로 구성되어 있다. 각 crucible은 K-type 열전대위에 각각 위치하며 도가니 중 하나는 속이 비어있는 reference이고 하나는 sample holder이다.

200 mg의 시편 분말을 sample holder crucible 속에 장입한다. DTA chamber 내부를 3×10^{-5} mbar의 진공 분위기를 만든 다음 Ar gas를 주입하여 압력 1.1 bar의 Ar 분위기를 만든다. $7 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 가열속도로 분석 하였다.

3.3 열 자기 분석 (Thermomagnetic analysis: TMA)

시편을 일정한 속도로 가열 또는 냉각하였을 때 온도에 따른 시편의 자화값 변화를 분석하여 T_c , 결정화 온도 등 열 자기적 특성을 알 수 있다. XRD와 DTA 등과 함께 분석하면 상분석, 반응 온도 분석 등 활용 범위가 매우 높아진다.

milling이 끝난 비정질 상태의 합금 분말과 각 온도 별 어닐링 처리 된 시편 분말의 열 자기적 특성, 반응 온도 분석, 자성상 분석 등을 위해 열 자기 분석장치를 이용하여 열 자기 분석 하였다.

본 실험에서 사용한 열 자기 분석 장치는 영구자석을 사용한 thermo-gravimetry type의 장치이다. 시편에 가해진 0.6 kOe의 자장 하에서 시편의 자화값 만큼 중량이 늘어나는 원리를 이용하여 온도에 따른 시편의 자기적 특성을 분석한다. T_c 를 분석하여 시편내의 자성상의 종류를 분석할 수 있으며 시편내의 자성상의 상전이 등이 분석 가능하다.

120 mg의 시편 분말을 샘플 holder에 장입한다. chamber 내부를 3×10^{-5} mbar의 진공 분위기를 만든 후 Ar gas를 주입하였다. 400 cc/min 속도로 Ar gas를 흘려 보내는 분위기에서 $7 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 가열속도로 분석 하였다.

어닐링 후의 자성상 분석 시에는 열 자기 분석 도중 불필요한 상전이를 억제하기 위해 $150 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 가열 속도로 급속 가열 열 자기 분석 (swift TMA)을 실시 하였다.

3.4 어닐링(annealing) 처리

milling한 뒤의 비정질 상태의 분말을 결정화 시키기 위해 어닐링 하였다. 어닐링 시 시편의 산화를 방지하기 위하여 cyclohexane에 젖은 상태로 stainless steel foil로 만든 holder에 넣고 vacuum chamber에 장입 시켰다. 2×10^{-5} mbar 이하의 진공 분위기가 된 후 가열 하였다. 어닐링 온도는 시차 열 분석 (DTA), 열 자기 분석 (TMA)에서 확인된 반응 온도를 참조하였고 어닐링 온도에 따른 효과를 조사하기 위하여 500 - 1000 °C 구간으로 넓게 설정했다. 각 어닐링 온도 별 시간의 영향을 조사하기 위해 여러 시간 조건 (0 - 3 시간)으로 어닐링 하였다.

3.5 X-선 회절 (X-Ray Diffraction: XRD) 분석

milling 직후, 각 온도, 시간 별 어닐링 후의 상을 분석하기 위하여 XRD 분석 시험을 하였다. XRD 분석 시험에 사용한 radiation은 Cu-K 선이며, 주사 범위는 30 ~ 80°로 분석하였다.

3.6 시편 진동형 자성 측정 (Vibration Sample Magnetometer: VSM)

VSM을 사용하여 자기적 특성 측정 및 평가 하였다. milling 직후의 자기적 특성, 각 온도 및 시간 별 어닐링 후 자기적 특성 등을 측정하였다.

VSM sample holder에 60 ~ 90 mg의 시편을 장입하고 파라핀 왁스 (paraffin wax)를 사용하여 고정시켰으며 4.5 T의 pulse자장을 이용하여 착자 시킨 후 최대자장 15 kOe로 VSM 측정을 하였다. 제조공법상 등방성 시편이므로 자기적 배향 (align) 과정을 생략하였고 self demagnetizing field는 보정하지 않았다.

3.7 조직 관찰 (Microstructure observation)

시편 분말의 milling 직후, 각 온도 별 어닐링 후의 미세조직 관찰을 위하여 HRSEM (High Resolution Scanning Electron Microscope)을 사용했다. 입자 내부의 결정립을 관찰하기 위하여 열처리 후의 시편 분말을 cyclohexane에 적신 채로 5분 동안 shaker milling하여 입자를 파쇄 하였으며 그 파면을 통하여 내부 결정의 모양 및 크기를 관찰하였다.

4. 결과

4.1 Co₉₀Zr₁₀ 합금

Fig 4.1은 기계적 합금 법으로 제조한 Co₉₀Zr₁₀ 합금 분말의 DTA curve를 보여준다. 저온 구간 (500 °C이하)의 넓고 큰 peak은 산화 반응에 의한 것으로 판단 된다. 615 °C 근처의 온도 범위에서 약한 발열 반응이 나타났다.

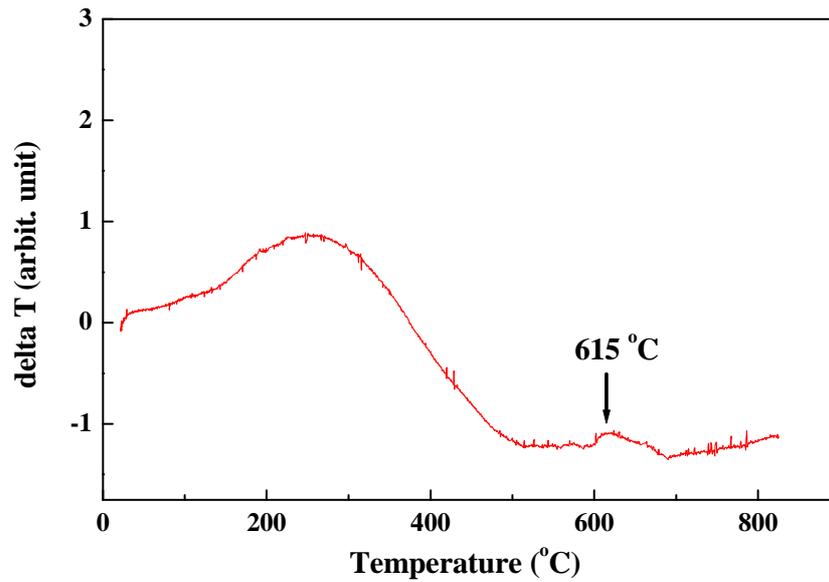


Fig. 4.1. DTA curve of the Co₉₀Zr₁₀ alloy shaker milled for 20 hrs.

Fig. 4.2는 기계적 합금 법으로 제조한 $\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$ 합금 분말의 TMA tracing을 나타낸다. $\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$ 합금의 자화는 다른 조성의 합금에 비해 상대적으로 높았으며 이는 상대적으로 많은 Co 함량 때문으로 추측된다. 가열 곡선에서 온도 상승에도 불구하고 계속적인 자화의 상승을 보이는 이유는 TMA 분석 시 시편에 가해 주는 자장이 상대적으로 약하기 때문으로 판단된다. 만약 시편에 가해 주는 외부 자장이 시편의 자화를 포화에 이르게 할 수 있는 세기라면 이러한 현상을 보이지 않고 온도 상승에 따른 자화의 감소만을 보일 것이다. 이 시편의 경우 온도 상승에 따른 자화의 감소가 일어났으며 이와 함께 결정자기 이방성이 감소하여 자기 모멘트의 배향이 일어나 자화의 상승이 일어났을 것이다. 상승 요소가 더욱 크게 작용하였기 때문에 온도가 상승함에도 불구하고 이러한 자화의 상승이 일어난 것으로 보인다.

냉각 중 530 °C 부근에서 T_c 가 나타났다. 이는 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상의 T_c 로 판단된다. 자화의 계속적인 상승으로 미루어 800 °C 이상의 T_c 를 가지는 상이 존재하는 것으로 판단된다. 이 $\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$ 합금에는 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상과 800 °C 이상의 T_c 를 가지는 2종의 자성상이 존재하는 것으로 판단된다.

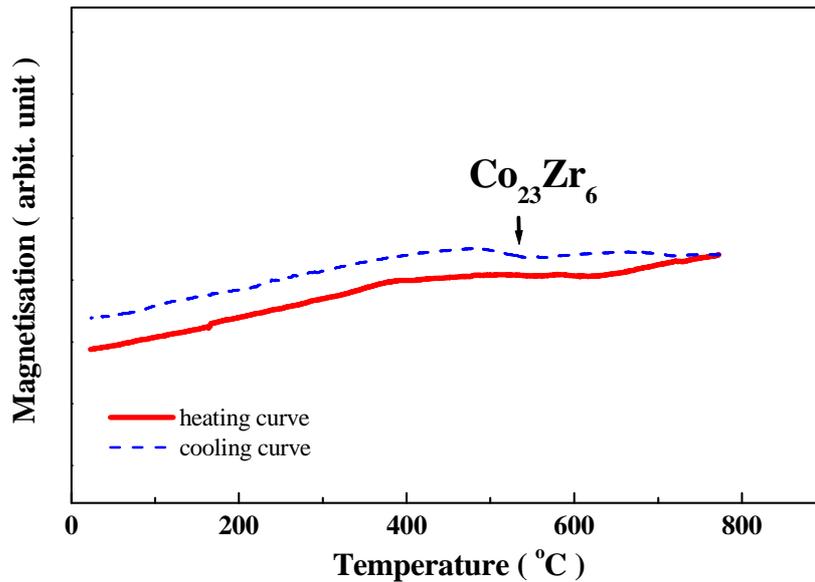


Fig. 4.2. TMA tracing of the $\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$ alloy shaker milled for 20 hrs.

Fig. 4.3은 기계적 합금 법으로 제조한 $\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$ 합금 분말의 milling 직후와 550 °C, 700 °C, 800 °C 20분간 어닐링 한 후의 demagnetization curve를 나타냈다. 전체적으로 연자성 특성을 보였으며 밀링 직후 비정질 상태의 시편은 15 kOe의 자장하에서 130 emu/g 정도의 자화값을 가졌고 어닐링한 시편들은 온도에 상관없이 120 emu/g 정도의 자화값을 나타냈다. 많은 Co 함량에 의해 높은 자화값을 가지는 이 조성의 합금은 어닐링에 의해 Co에 비해 자화값이 낮은 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상이 결정화 되어 이러한 현상이 나타난 것으로 보인다.

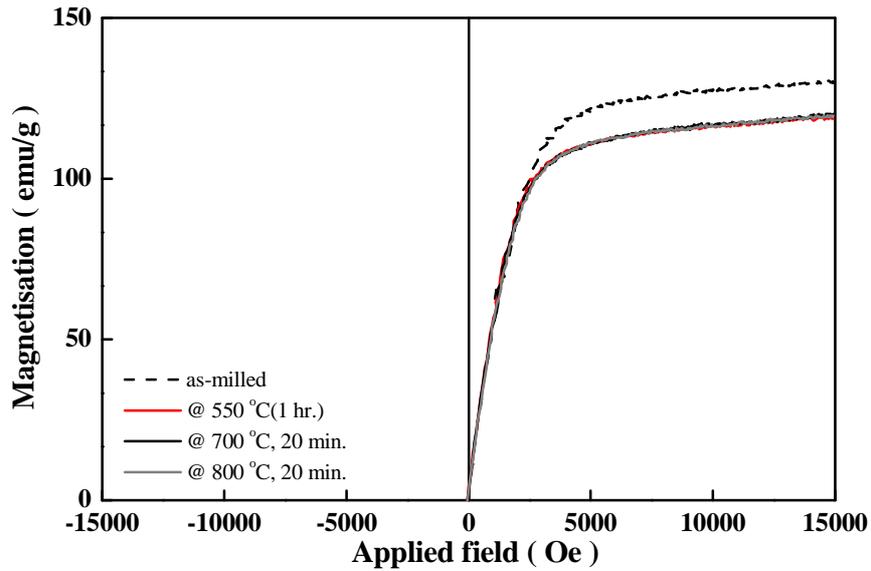


Fig. 4.3. Demagnetization curves of the mechanically alloyed $\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$ alloy annealed for 20 min at various temperatures.

Fig. 4.4는 기계적 합금 법으로 제조한 $\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$ 합금 분말을 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 20분간 어닐링 한 후 분석한 XRD pattern을 나타낸다. 대부분의 fcc-Co상과 미량의 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상이 존재한다.

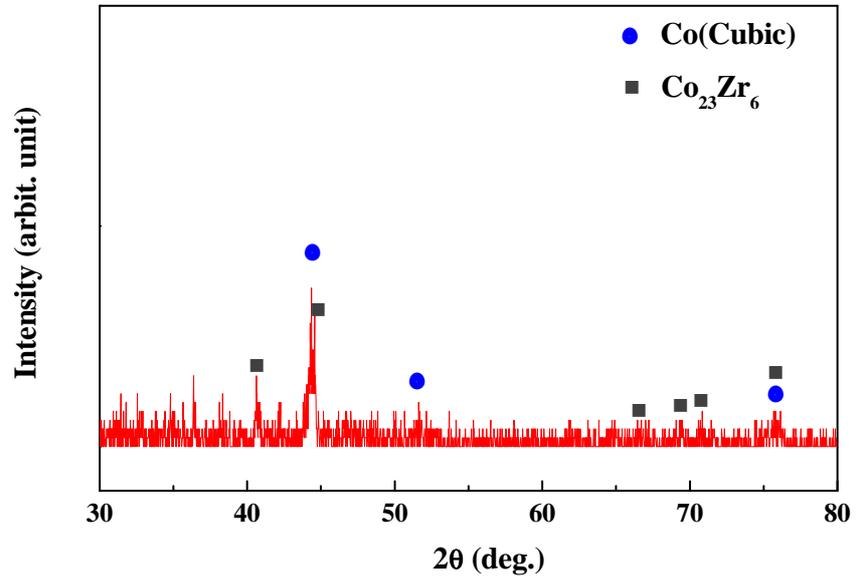


Fig. 4.4. XRD pattern of the $\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$ alloy powder annealed at $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 20 min.

4.2 Co₈₀Zr₂₀ 합금

Fig 4.5는 기계적 합금 법으로 제조한 Co₈₀Zr₂₀ 합금의 DTA curve이다. 저온 구간 (500 °C이하)의 넓고 큰 peak은 산화 반응에 의한 것으로 판단 된다. 550 °C에서 발열 반응이 나타나며 587 °C 근처에서 큰 peak를 보인다.

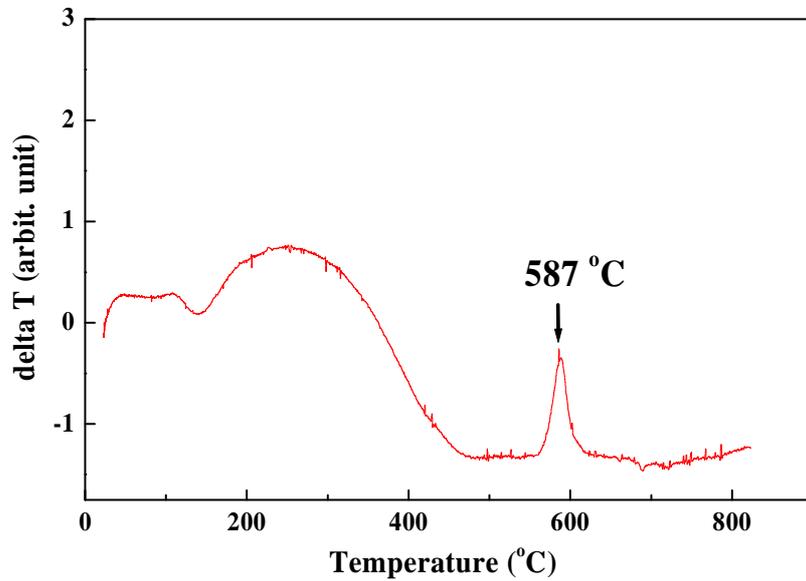


Fig. 4.5. DTA curve of the Co₈₀Zr₂₀ alloy shaker milled for 20 hrs.

Fig. 4.6은 기계적 합금 법으로 제조한 Co₈₀Zr₂₀ 합금 분말의 milling 직후와 550 °C, 600 °C, 650 °C, 800 °C 20분간 어닐링 한 후의 demagnetization curve를 나타냈다. milling 직후 비정질 상태의 시편은 15 kOe의 자장하에서 90 emu/g 정도의 자화값을 가졌다. 550 °C 어닐링 후 67 emu/g으로 자화값이 크게 감소하였고 그와 함께 보자력이 나타났다. 어닐링 온도가 상승함에 따라 15 kOe 자장하의 자화값은 점차적으로 증가하였고 보자력은 감소하였다. 연자성 특성의 비정질상태에서 550 °C 어닐링 후 경자성상이 결정화 되었고 어닐링 온도가 증가함에 따라 경자성상의 양은 줄고 연자성상의 양은 증가하여 보자력이 감소한 것으로 판단된다. Fig. 4.7은 Fig. 4.6을 확대한 그림이다.

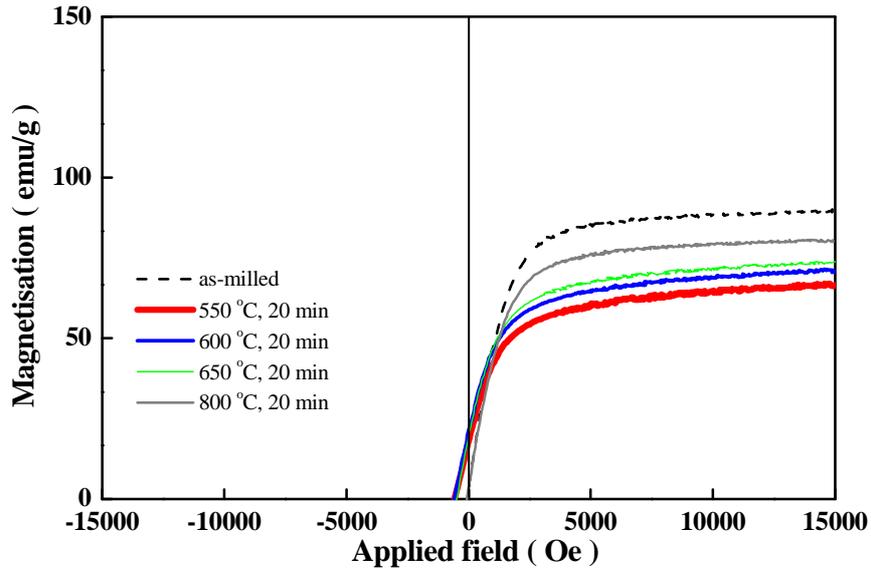


Fig. 4.6. Demagnetization curves of the mechanically alloyed $\text{Co}_{80}\text{Zr}_{20}$ alloy annealed for 20 min at various temperatures.

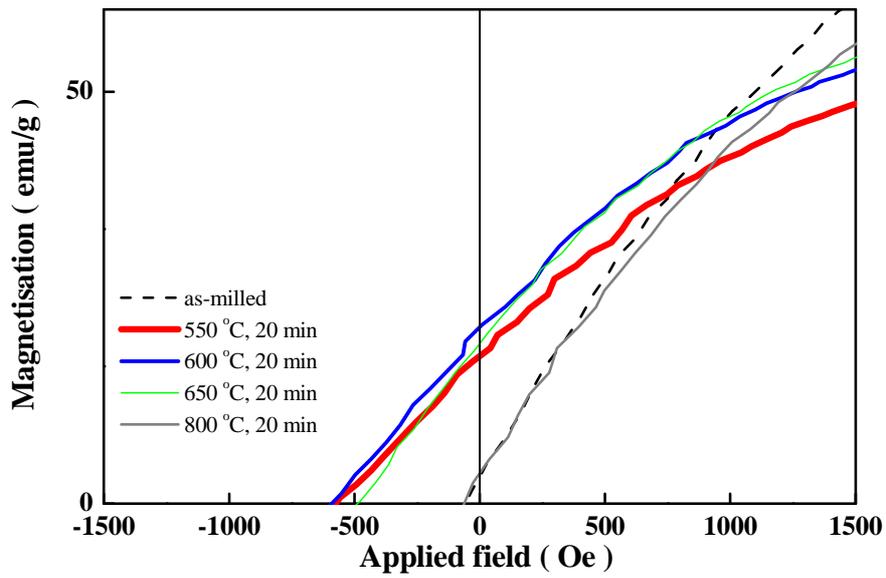


Fig. 4.7. Demagnetization curves of the mechanically alloyed $\text{Co}_{80}\text{Zr}_{20}$ alloy annealed for 20 min at various temperatures.

4.2.1 Co₈₂Zr₁₈ 합금

Fig 4.8은 기계적 합금 법으로 제조한 Co₈₀Zr₂₀ 합금의 DTA curve이다. 저온 구간 (500 °C이하)의 넓고 큰 peak은 산화 반응에 의한 것으로 판단 된다. 550 °C에서 발열 반응이 나타나며 577 °C근처에서 큰 peak를 보인다.

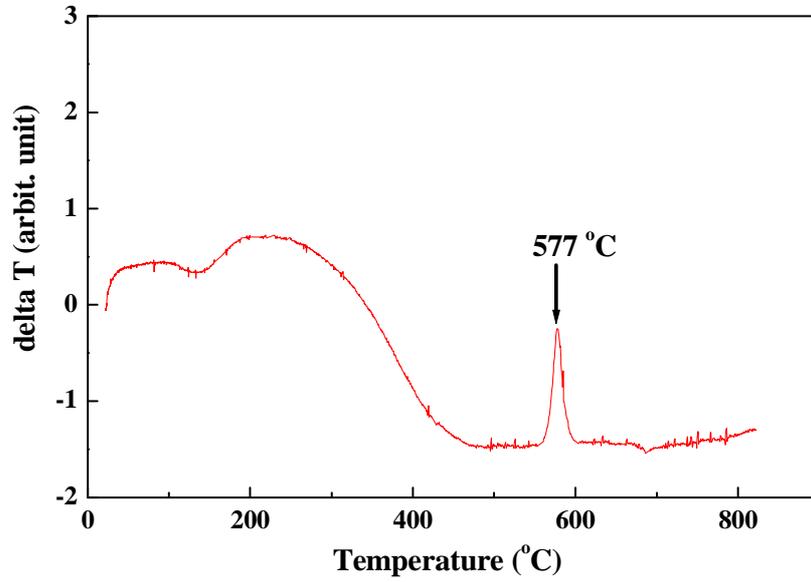


Fig. 4.8. DTA curve of the Co₈₂Zr₁₈ alloy shaker milled for 20 hrs.

Fig. 4.9는 기계적 합금 법으로 제조한 $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ 합금 분말의 TMA tracing을 나타낸다. 가열 곡선에서 자화는 550 °C 근처의 온도에서 급격하게 감소하였다. 이 결과는 DTA의 발열 반응 온도와 일치하며 결정화 온도라는 것을 나타낸다. T_c 보다 높은 온도에서 결정화 된 상은 이미 T_c 보다 높은 온도에 놓여져 있기 때문에 상자성상이 결정화 되는 것처럼 결정화와 동시에 자화를 잃게 된다. 냉각 곡선의 535 °C 에서 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상의 T_c 가 나타났다. 냉각 곡선의 모양으로 보아 800 °C이상의 T_c 를 가지는 상이 존재하는 것으로 판단된다.

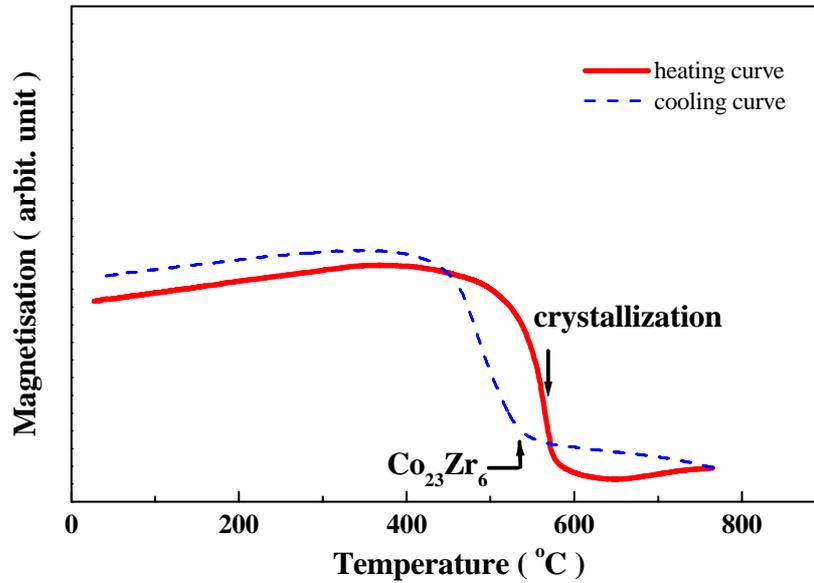


Fig. 4.9. TMA tracing of the $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ alloy shaker milled for 20 hrs.

Fig. 4.10은 기계적 합금 법으로 제조한 $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ 합금 분말의 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 20분간 유지한 TMA tracing을 나타낸다. T_c 이상의 온도에서 결정화된 상은 결정화와 동시에 자화를 상실한다. 결정화 온도에서 20분간 유지 시에 T_c 를 지난 상의 결정화가 진행되는 것을 자화의 감소현상으로 관찰 할 수 있었다. 결정화 온도에서 유지 후 냉각 시 T_c 이상의 온도에서 결정화된 상의 자화는 T_c 이하의 온도가 됨에 따라 자화를 회복한다.

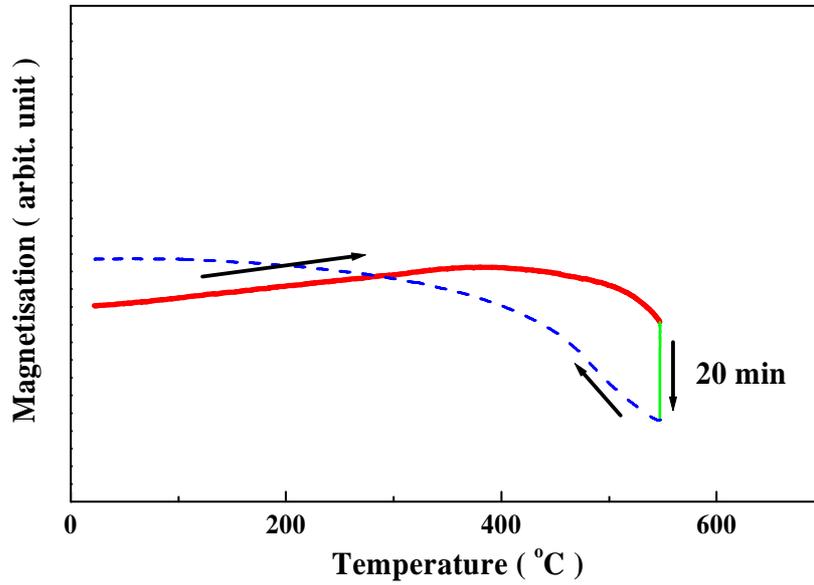


Fig. 4.10. TMA tracing at crystallization temperature of the $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ alloy shaker milled for 20 hrs.

Fig. 4.11은 기계적 합금 법으로 제조한 $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ 합금 분말의 milling 직후와 $500\text{ }^\circ\text{C}$, $550\text{ }^\circ\text{C}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 20분간 어닐링 한 후의 demagnetization curve를 나타냈다. milling 직후 비정질 상태의 시편은 15 kOe 의 자장하에서 104 emu/g 정도의 자화값을 가졌다. $500\text{ }^\circ\text{C}$ 어닐링 한 시편은 91 emu/g 정도의 자화값을 가졌고 연자성 특성을 나타냈다. $550\text{ }^\circ\text{C}$ 어닐링 한 시편은 15 kOe 의 자장하에서 75 emu/g 정도의 자화값을 가졌고 30 emu/g 정도의 잔류자화와 1.2 kOe 의 보자력을 나타내었다. $800\text{ }^\circ\text{C}$ 어닐링 한 시편은 90 emu/g 정도의 자화값을 가졌고 0.4 kOe 의 보자력을 나타내었다.

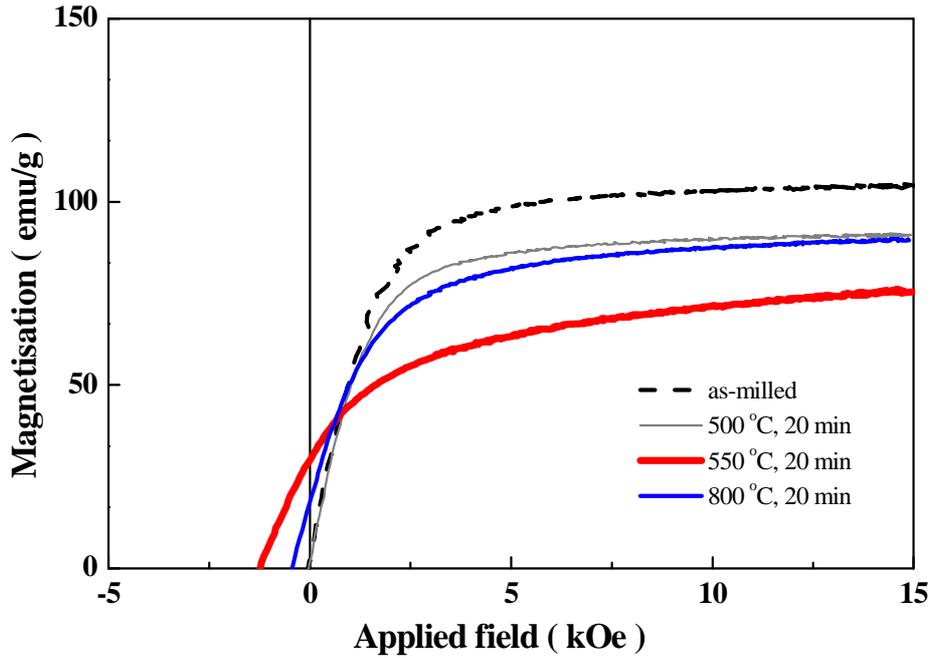


Fig. 4.11. Demagnetization curves of the mechanically alloyed $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ alloy annealed for 20 min at various temperatures.

Fig. 4.12는 기계적 합금 법으로 제조된 $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ 합금의 어닐링 온도와 시간에 따른 보자력의 변화를 나타낸다. 제조된 $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ 합금을 $525\text{ }^\circ\text{C}$ 이하의 온도로 어닐링 하였을 경우에는 보자력을 거의 나타내지 않았다. $550\text{ }^\circ\text{C}$, 20분간 어닐링 하였을 때 최고의 보자력을 나타내었으며 어닐링 온도가 상승함에 따라 보자력은 급격히 감소되었다. $525\text{ }^\circ\text{C}$ 이하의 온도에서는 결정화 반응이 일어나지 않아 비정질 상태이므로 보자력을 가질 수 없었다. 결정화와 동시에 최대의 보자력을 나타내고 어닐링 온도 상승에 따라 보자력이 급격히 감소하는 것은 경자성상의 결정립 성장에 의한 이유도 있으나 근본적으로 보자력을 나타낼 경자성상이 연자성상으로 상전이 했기 때문이다. 여기서 주의 할 점은 보자력은 경자성상의 양이 많고 적음에 따라 달라지는 parameter가 아니지만 연자성상의 양이 많아지면 여러가지 작용에 의해 보자력을 감소시킨다는 것이다. 어닐링 시 유지시간이 보자력에 주는 영향은 저온에서는 거의 없었으며 어닐링 온도가 상승함에 따라 증가되었다. 유지시간이 길어짐에 따라 보자력이 감소 한 이유는 결정립 성장 또는 상전이에 의한 것으로 판단된다. 어닐링 온도 변화에 따른 상변화를 분석하기 위해서 XRD 시험을 하였으며 그 결과는 Fig. 13에 나타나 있다. (a)는 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 어닐링 한 분말의 XRD pattern으로 비정질 상태이다. (b)는 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 어닐링 한 분

말의 XRD pattern으로 fcc-Co, Co₅Zr, Co₂₃Zr₆의 3상으로 이루어져 있다. (c)는 800 °C 어닐링 한 분말의 XRD pattern으로 fcc-Co, Co₅Zr, Co₂₃Zr₆의 3상으로 이루어져 있다. (b)와 (c)를 구성하는 상은 같지만 각 상들이 차지하는 비율은 다르다. 어닐링 온도가 상승함에 따라 Co₂₃Zr₆상의 양은 증가하고 Co₅Zr, fcc-Co상의 양은 감소한다.

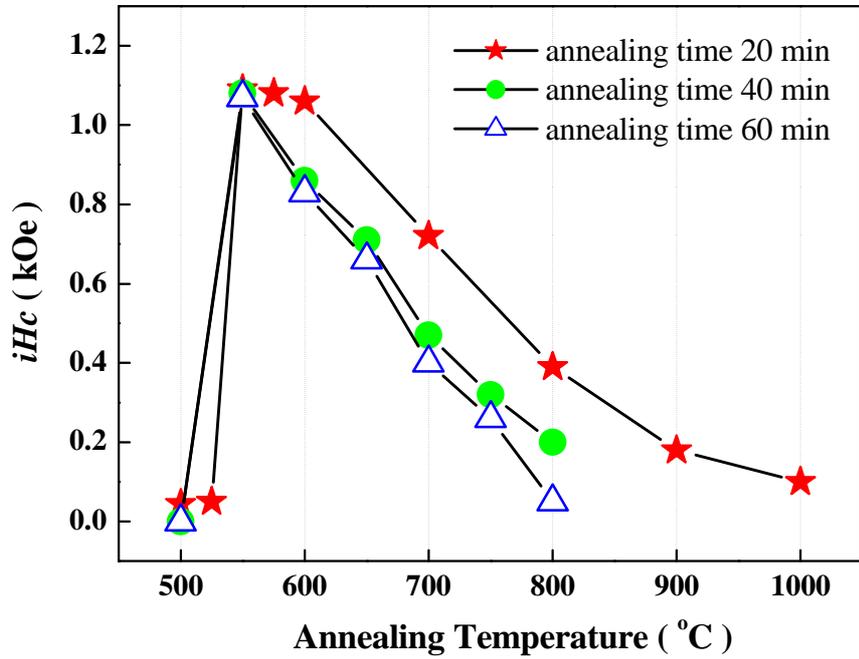


Fig. 4.12. Coercivity variation of the mechanically alloyed Co₈₂Zr₁₈ alloy as a function of annealing temperature and time.

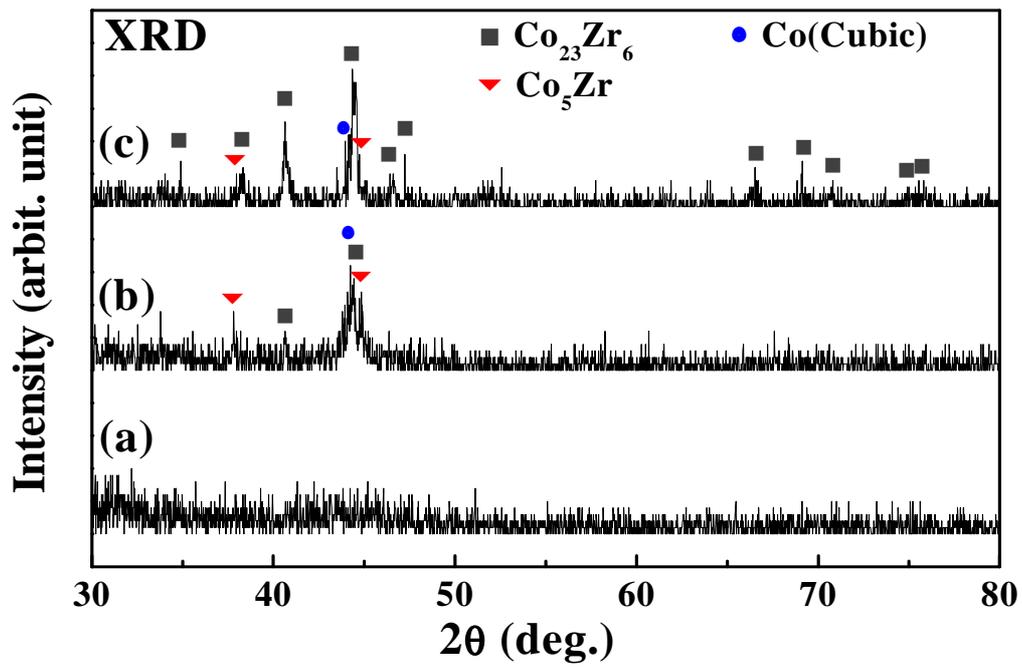


Fig. 4.13. XRD patterns of the $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ alloy annealed for 20 min at (a) 500 °C, (b) 550 °C, and (c) 800 °C.

Fig. 4.14는 기계적 합금 법으로 제조된 $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ 합금의 미세 구조를 HRSEM을 이용하여 관찰한 사진이다. (a)는 20 ~ 40 μm 의 합금 분말의 입자모양과 크기를 보여준다. (b)는 입자 표면을 확대하여 관찰한 사진이다.

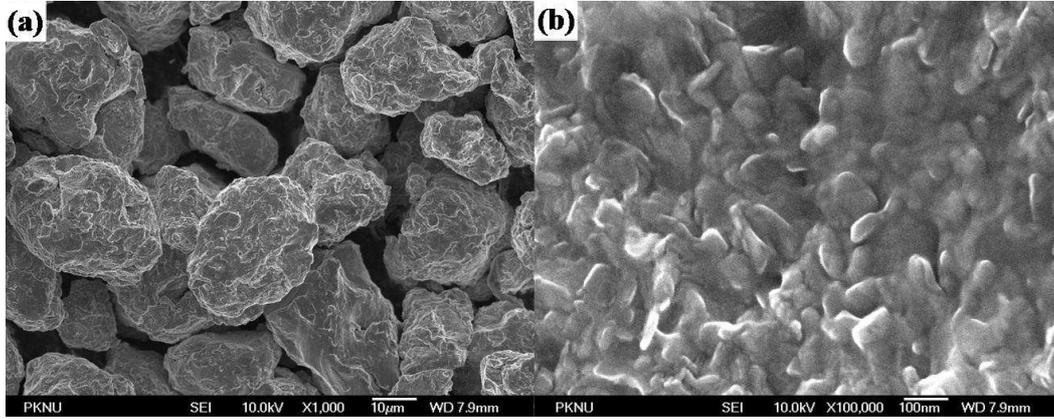


Fig. 4.14. HRSEM photographs showing the morphology of as-milled $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ alloy.

Fig. 4.15는 기계적 합금 법으로 제조된 $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ 합금의 550 °C 어닐링 후의 미세구조를 HRSEM을 이용하여 관찰한 사진이다. Fig. 4.14의 (a)와 비교해 보면 (a) 550 °C 어닐링 후에도 입자의 크기나 모양은 달라지지 않았다. (b)는 입자의 표면을 확대하여 관찰한 사진이다. (c)는 입자 내부의 결정립을 관찰하기 위하여 shaker mill을 사용하여 입자를 파쇄 시킨 후 그 파단면을 관찰한 사진이다. (d)는 (c)의 파단면을 확대한 사진으로 100 nm 정도 크기의 결정립들을 관찰할 수 있다.

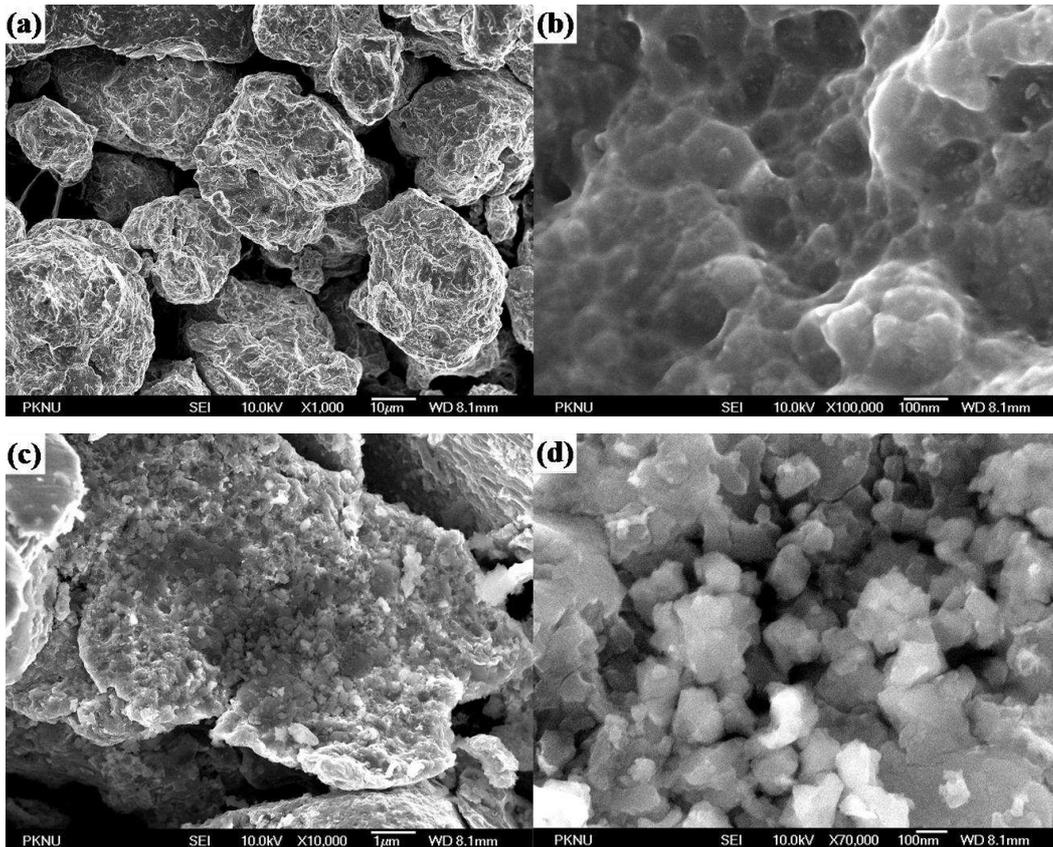


Fig.4.15. HRSEM photographs showing the morphology of the $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ alloy.

- | | |
|---------------------------------------|------------------------------|
| (a) annealed at 550 °C for 20 min | (b) close observation of (a) |
| (c) fractured surface after annealing | (d) close observation of (c) |

Fig. 4.16은 기계적 합금 법으로 제조된 $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ 합금의 800 °C 어닐링 후 미세구조를 HRSEM을 이용하여 관찰한 사진이다. (a)는 입자의 표면을 확대하여 관찰한 사진이다. (b), (c)는 입자 내부의 결정립을 관찰하기 위하여 shaker mill을 사용하여 입자를 파쇄시킨 후 그 파단면을 관찰한 사진이다. 100 nm 내외의 입자들이 관찰된다. Fig. 4.15와 비교 했을 때 내부 결정립의 크기는 어닐링 온도에 크게 영향을 받지 않았음을 알 수 있다.

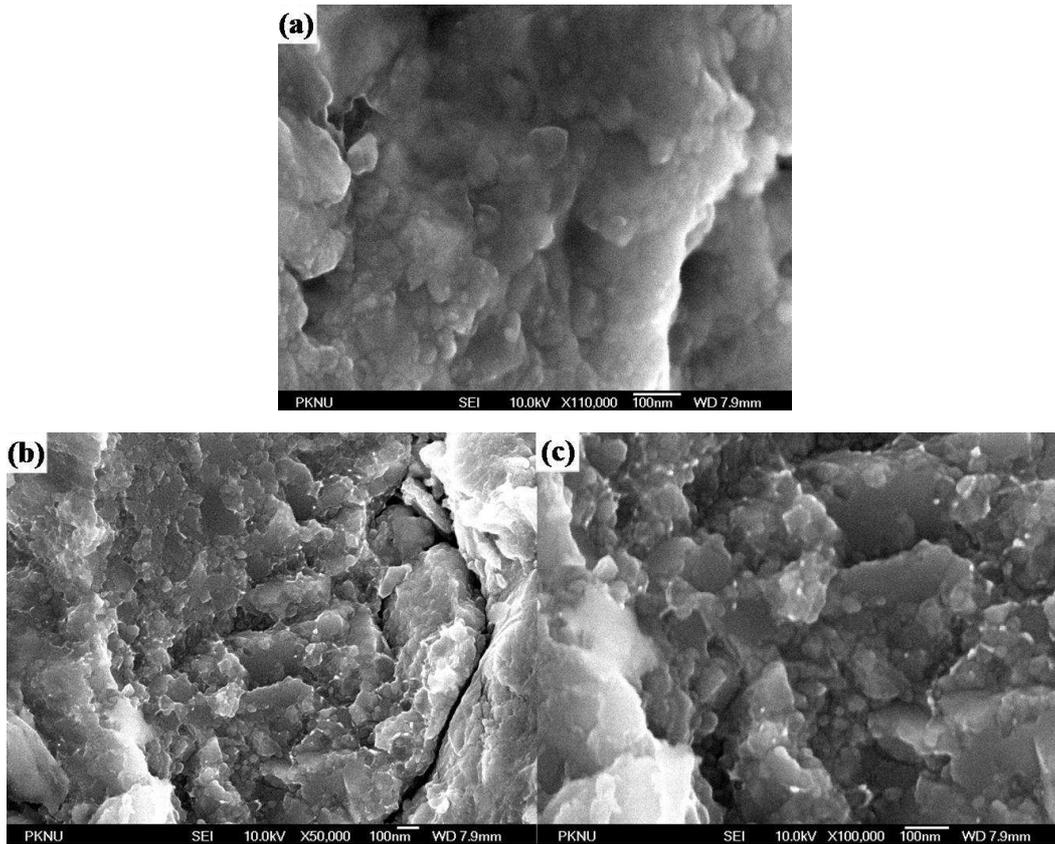


Fig.4.16. HRSEM potographs showing the morphology of the $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ alloy.
 (a) annealed at 800 °C for 20 min (b) fractured surface after annealing
 (c) close observation of (b)

4.2.2 Co₈₄Zr₁₆ 합금

Fig 4.17은 기계적 합금 법으로 제조한 Co₈₄Zr₁₆ 합금의 DTA curve이다. 저온 구간 (500 °C이하)의 넓고 큰 peak은 산화 반응에 의한 것으로 판단 된다. 540 °C에서 발열 반응이 나타나며 560 °C근처에서 큰 peak를 보인다.

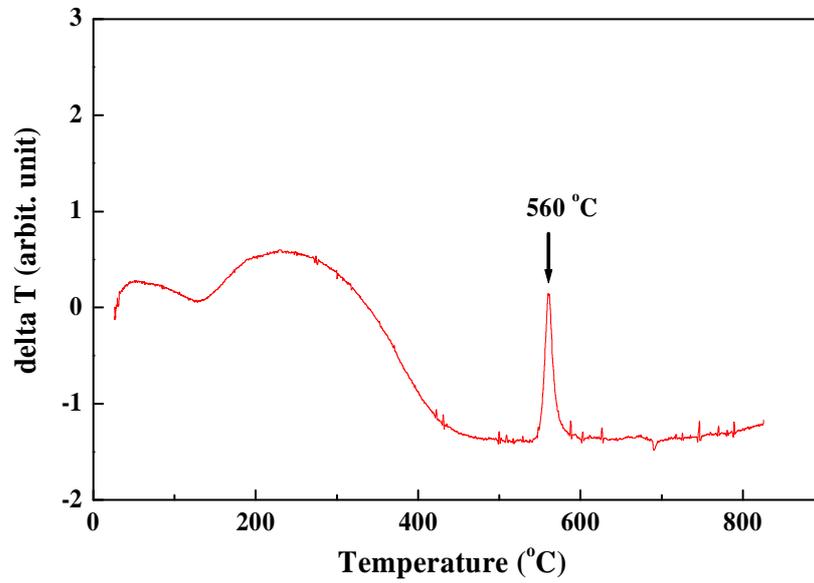


Fig. 4.17. DTA curve of the Co₈₂Zr₁₈ alloy shaker milled for 20 hrs.

Fig. 4.18은 기계적 합금 법으로 제조한 $\text{Co}_{84}\text{Zr}_{16}$ 합금 분말의 TMA tracing을 나타낸다. 가열 곡선에서 자화는 540 °C 근처의 온도에서 급격하게 감소하였다. 이 결과는 DTA의 발열 반응 온도와 일치하며 결정화 온도라는 것을 나타낸다. T_c 보다 높은 온도에서 결정화 된 상은 이미 T_c 보다 높은 온도에 놓여져 있기 때문에 상자성상이 결정화 되는 것처럼 결정화와 동시에 자화를 잃게 된다. 냉각 곡선의 535 °C 에서 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상의 T_c 가 나타났다. 냉각 곡선의 모양으로 보아 800 °C이상의 T_c 를 가지는 상이 존재하는 것으로 판단된다.

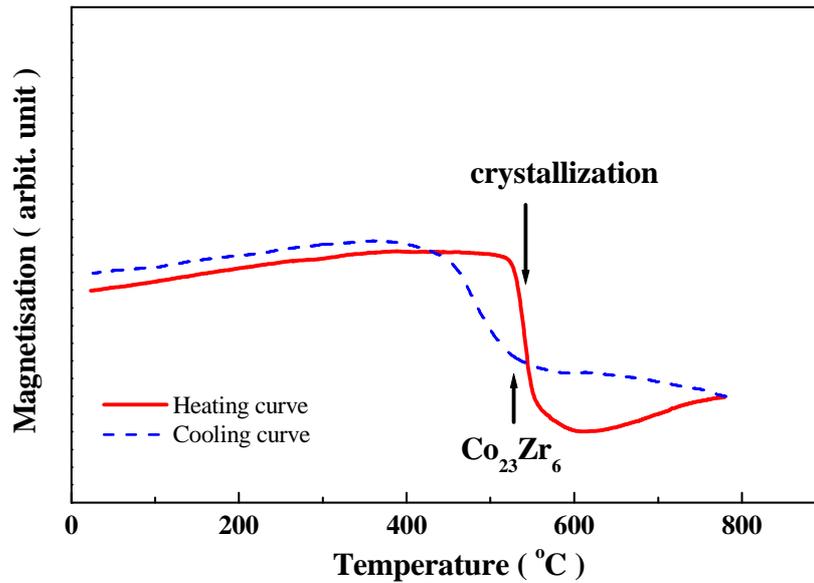


Fig. 4.18. TMA tracing of the $\text{Co}_{84}\text{Zr}_{16}$ alloy shaker milled for 20 hrs.

Fig. 4.19는 기계적 합금 법으로 제조한 $\text{Co}_{84}\text{Zr}_{16}$ 합금 분말의 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 20분간 어닐링 한 후의 demagnetization curve를 나타냈다. 어닐링 한 시편은 15 kOe 의 자장하에서 82 emu/g 정도의 자화값을 가졌고 28 emu/g 의 잔류자화와 1.1 kOe 의 보자력을 나타내었다. 비슷한 보자력을 나타내는 다른 조성과 비교 했을 때 15 kOe 의 자장하에서의 자화값이 높고 이는 Co 함량이 많기 때문으로 판단된다.

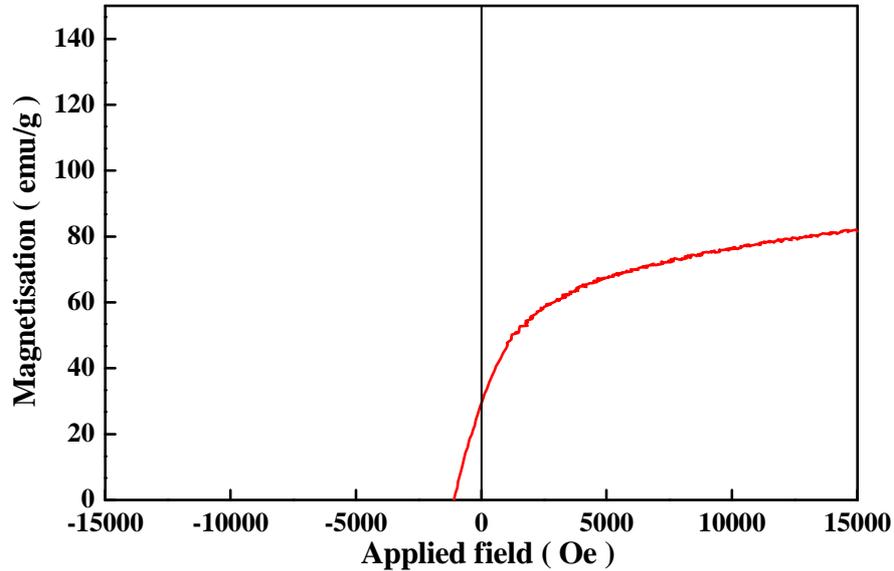


Fig. 4.19. Demagnetization curves of the mechanically alloyed $\text{Co}_{84}\text{Zr}_{16}$ alloy annealed at $550\text{ }^\circ\text{C}$ for 20 min.

4.3 $\text{Co}_{70}\text{Zr}_{30}$ 합금

Fig 4.20은 기계적 합금 법으로 제조한 $\text{Co}_{70}\text{Zr}_{30}$ 합금의 DTA curve이다. 저온 구간 ($500\text{ }^\circ\text{C}$ 이하)의 넓고 큰 peak은 산화 반응에 의한 것으로 판단 된다. $520\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 발열 반응이 시작되며 $580\text{ }^\circ\text{C}$ 근처에서 peak를 보인다.

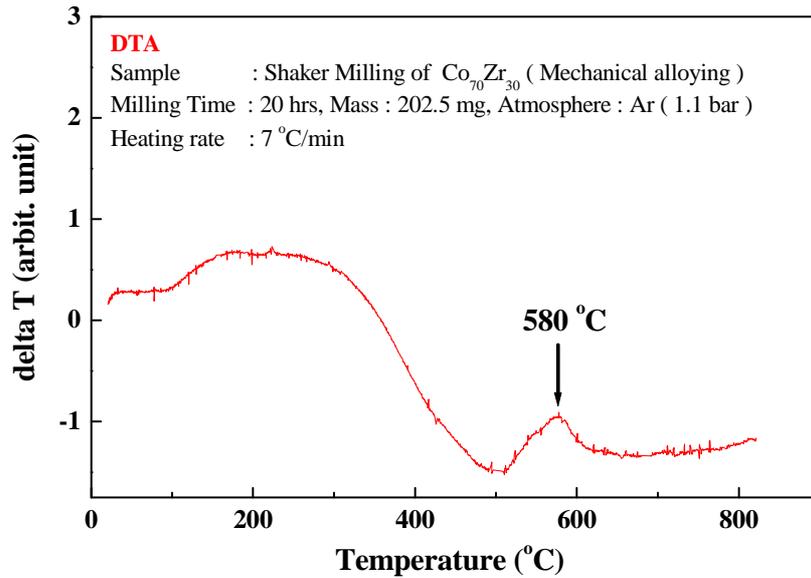


Fig. 4.20. DTA curve of the $\text{Co}_{70}\text{Zr}_{30}$ alloy shaker milled for 20 hrs.

Fig. 4.21은 기계적 합금 법으로 제조한 $\text{Co}_{84}\text{Zr}_{16}$ 합금 분말의 TMA tracing을 나타낸다. 가열 곡선에서 자화는 저온에서부터 고온까지 연속적으로 감소하는 현상을 보였다. 냉각 곡선에서 감소된 자화의 회복은 거의 일어나지 않았으며 535 °C에서 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상의 T_c 가 나타났다. 가열 중 결정화 된 상은 대부분 비자성의 Co_2Zr 상과 미량의 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상임을 알 수 있다. 세밀한 관찰을 통해 자화 감소 곡선의 300 °C 부근에서 곡률의 변화를 관찰할 수 있었다. 이 변곡구간 이전과 이후의 반응은 별개의 반응으로 판단되어 가열 온도 300 °C, 550 °C까지의 TMA를 각각 실시 하였다. 가열 온도 300 °C까지의 저온 TMA의 결과는 Fig. 4.22에 나타나 있다. 가열 시에 나타난 자화의 감소현상은 냉각 시에 회복되었다. 이 결과는 자화의 감소이유가 자기 변태에 의한 것을 뜻하며 이 온도는 비정질상의 T_c 로 판단된다. 가열 온도 550 °C까지의 TMA의 결과는 Fig. 4.23에 나타나 있다. 550 °C까지 가열되어 감소 된 자화는 냉각곡선을 따라 거의 회복되지 않았다. 이 결과는 550 °C 부근에서 일어난 자화의 감소는 결정화에 의한 것을 뜻하며 결정화 된 상은 비자성상임을 나타낸다. 저온에서 미량 회복된 자화는 결정화가 완전히 이루어 지지 않아 남아있던 미량의 비정질상의 자화 회복에 의한 것으로 보인다. Fig. 4.22의 비정질상의 T_c 와 달리 저온에서 자화가 회복된 이유는 결정화에 의해 비정질상의 조성이 변화하였기 때문으로 판단된다.

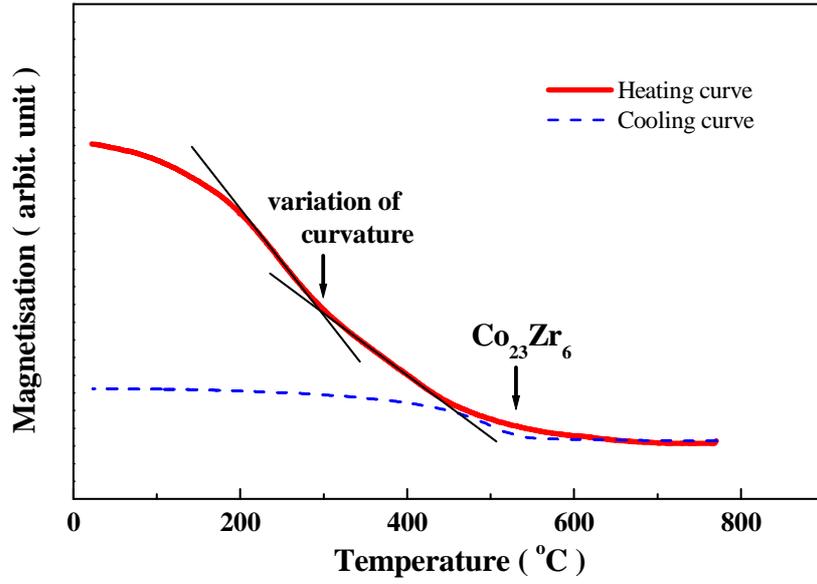


Fig. 4.21. TMA tracing of the $\text{Co}_{70}\text{Zr}_{30}$ alloy shaker milled for 20 hrs.

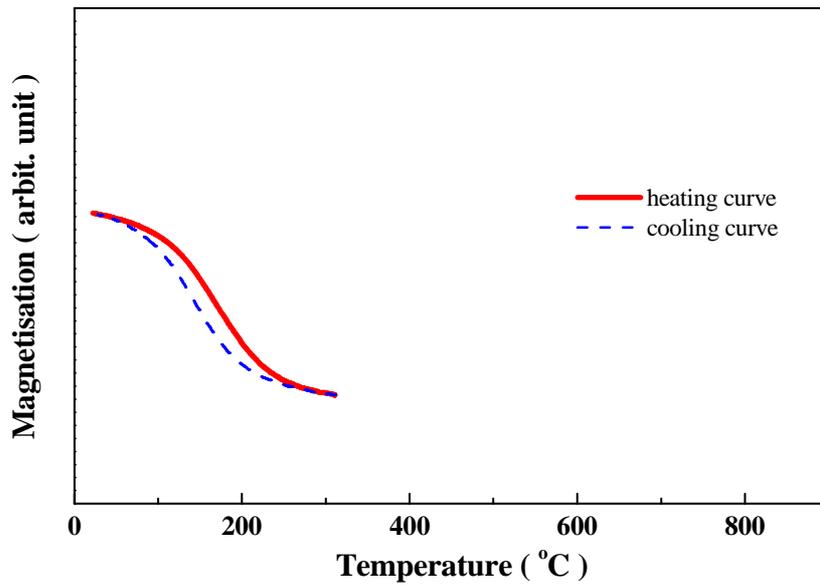


Fig. 4.22. Low temperature TMA tracing of the $\text{Co}_{70}\text{Zr}_{30}$ alloy shaker milled for 20 hrs.

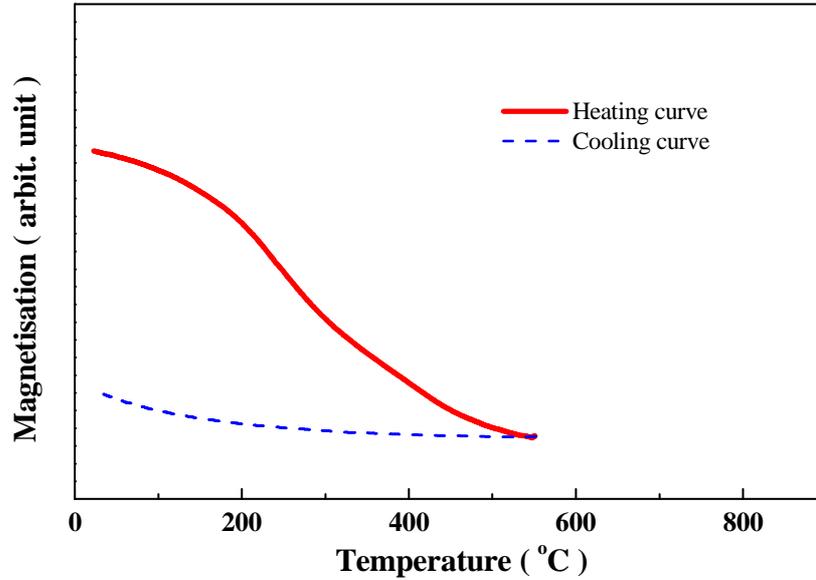


Fig. 4.23. TMA tracing at crystallization temperature of the $\text{Co}_{70}\text{Zr}_{30}$ alloy shaker milled for 20 hrs.

Fig. 4.24는 기계적 합금 법으로 제조한 $\text{Co}_{70}\text{Zr}_{30}$ 합금 분말의 milling 직후와 600 °C, 650 °C 20분간 어닐링 한 후의 demagnetization curve를 나타냈다. as-milled 분말은 연자성 특성을 나타내었고 15 kOe의 자장하에서 37 emu/g 정도의 자화값을 나타내었다. 600 °C, 650 °C 어닐링 한 시편은 상자성 (paramagnetic) 특성을 나타내었다. demagnetization curve를 확대하여 관찰하면 미량의 연자성 거동을 확인 할 수 있고 이 확대한 그래프는 Fig. 4.25에 나타내었다. 상자성 거동을 보이는 것은 대부분을 차지하는 Co_2Zr 상에 의한 것이고 미량의 연자성 거동은 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상에 의한 것으로 판단된다. 600 °C 어닐링 후 demagnetization curve보다 650 °C 어닐링 후 demagnetization curve에서 연자성 특성이 더욱 많이 나타났는데 이는 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상이 더욱 많이 존재하기 때문으로 판단된다. 어닐링 온도가 상승함에 따라 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상의 양이 증가되었음을 나타낸다.

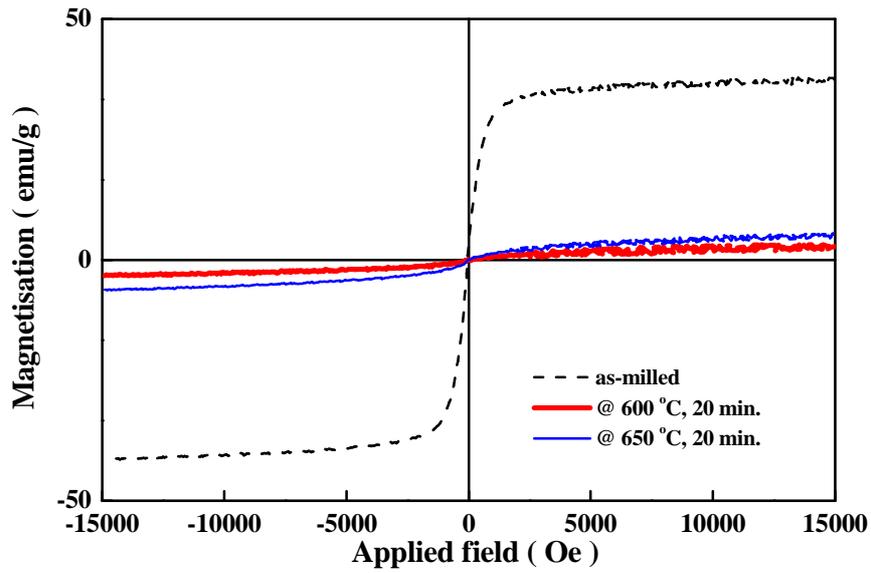


Fig. 4.24. Demagnetization curves of the mechanically alloyed $\text{Co}_{70}\text{Zr}_{30}$ alloy annealed for 20 min at 600 °C, 650 °C.

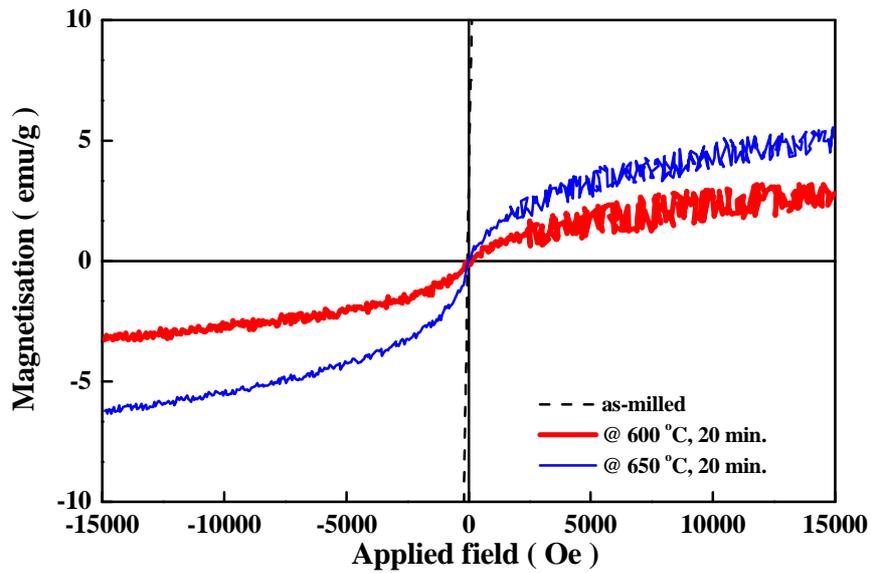


Fig. 4.25. Demagnetization curves of the mechanically alloyed $\text{Co}_{70}\text{Zr}_{30}$ alloy annealed for 20 min at 600 °C, 650 °C.

Fig. 4.26은 기계적 합금 법으로 제조된 $\text{Co}_{70}\text{Zr}_{30}$ 합금 분말의 (a) milling 직후와 (b) 열차기 분석 후에 회수한 시편의 X선 회절 분석 pattern을 나타낸다. (a) milling 직후의 시편은 비정질 상태였고 (b) 열차기 분석 후의 시편은 많은 양의 Co_2Zr 상과 미량의 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상으로 이루어져 있었다.

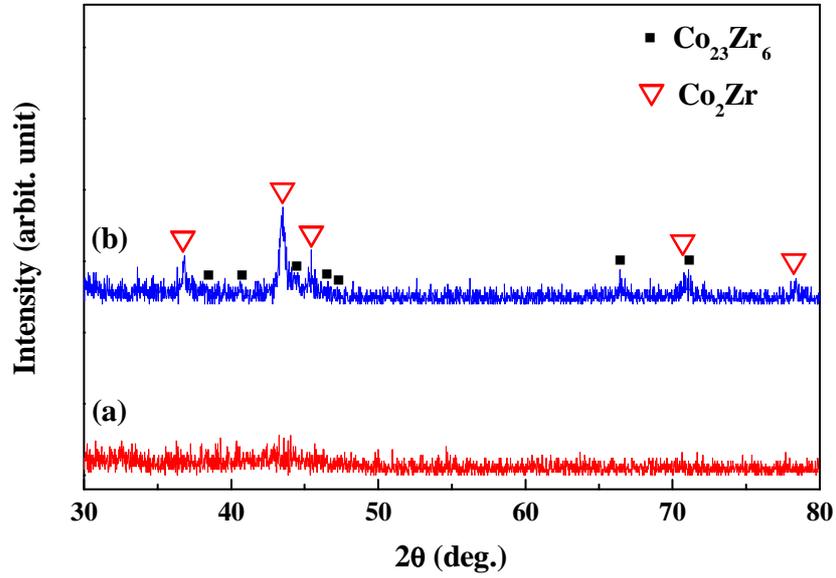


Fig. 4.26. XRD pattern of the $\text{Co}_{70}\text{Zr}_{30}$ alloy (a) in as-milled (b) after TMA.

4.4 Co₆₀Zr₄₀ 합금

Fig. 4.27은 기계적 합금 법으로 제조한 Co₆₀Zr₄₀ 합금 분말의 TMA tracing을 나타낸다. Fig. 4.21 Co₇₀Zr₃₀ 합금의 TMA tracing과 비슷한 거동을 보이거나 낮은 Co함량에 의한 낮은 비정질상의 자화값을 나타낸다. 냉각 곡선에서 아무런 반응이 없는 것은 비정질상 모두 비자성상으로 전이하였음을 나타낸다.

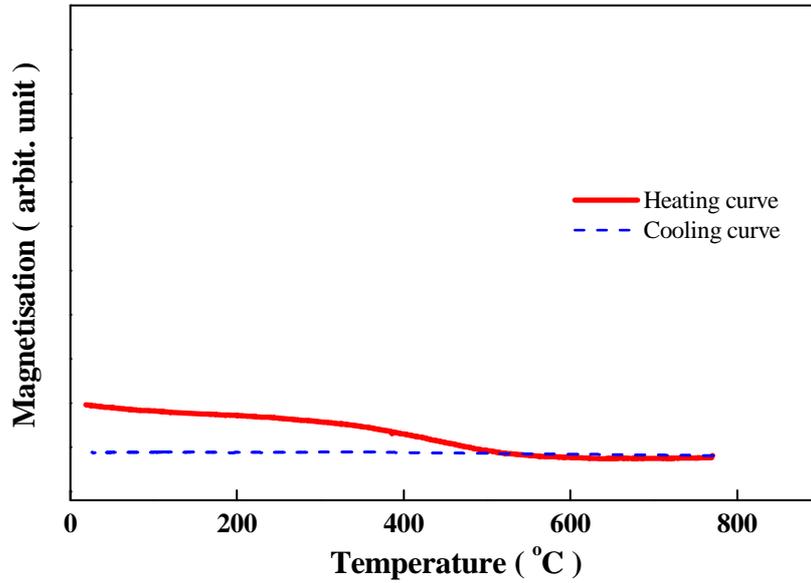


Fig. 4.27. TMA tracing of the Co₆₀Zr₄₀ alloy shaker milled for 20 hrs.

4.5 급속 가열 열 자기 분석 (Swift TMA)

경자기적 성질이 뛰어난 $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ 합금에서 XRD 분석 결과 fcc-Co, $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$, Co_5Zr 3상이 관찰되었으나 TMA에서는 2종류의 자성상만이 분석 되었다. Co_5Zr 상의 T_c 는 관찰 할 수 없었는데 이는 가열 시에 Co_5Zr 상의 T_c 에 도달하기 전에 Co_5Zr 상이 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상으로 상전이되어 Co_5Zr 상이 사라졌기 때문에 관찰 할 수 없었던 것으로 판단된다. 불필요한 상전이를 억제하여 시편에 존재하는 자성상을 정확히 분석하기 위하여 150 °C/min의 가열 속도로 급속 가열 열 자기 분석을 실시하였다.

Fig. 4.28은 기계적 합금 법으로 제조한 $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ 합금 분말의 swift TMA tracing을 나타낸다. 전체적으로 가열 속도 7 °C/min의 일반적인 TMA와 비슷한 경향을 보이나 빠른 가열 속도에 의해 가열 곡선에서 결정화 온도가 고온으로 shift되었다. 이 현상은 열 전달 속도의 차이에 의해 장치의 가열 속도보다 시편의 가열 속도가 느려서 일어난 것으로 판단된다. Fig. 4.29는 550 °C 20분 어닐링 한 시편, Fig. 4.30은 800 °C 20분 어닐링 한 시편의 swift TMA tracing이다.

550 °C 어닐링 한 시편의 swift TMA tracing 냉각곡선과 800 °C 어닐링 한 시편의 swift TMA tracing 냉각 곡선은 일치하며 530 °C 부근에서 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상의 T_c 가 나타났으며 곡선의 모양으로 보아 800 °C이상의 T_c 를 가지는 상이 존재할 것으로 판단된다. 이는 7 °C/min의 가열 속도로 측정한 TMA와도 일치한다. 가열 곡선에서 550 °C 어닐링 한 시편은 800 °C 어닐링 한 시편보다 자화가 감소되는 기울기가 낮고 T_c 가 높다. 이 것은 두 가지로 해석이 가능한데 하나는 각 어닐링 처리 온도 별 결정화된 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상의 미세한 조성의 차이가 있기 때문일 수 있고, 다른 하나의 해석은 T_c 를 지나지 않아 자화를 가지고 있는 Co_5Zr 상이 T_c 를 지난 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상으로 전이하는 과정이 계속 적으로 일어났으며 이 과정에서 생긴 자화의 감소현상 때문일 수 있다

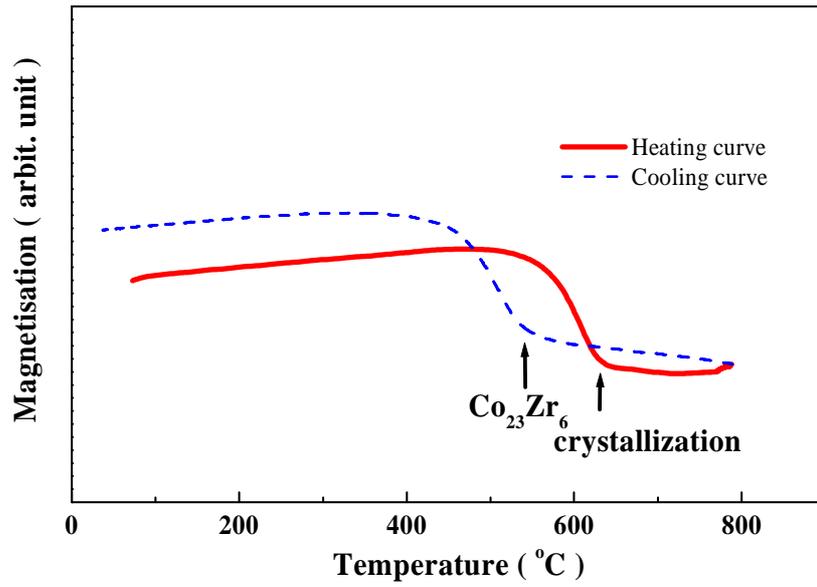


Fig. 4.28. swift TMA tracing of the $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ alloy.

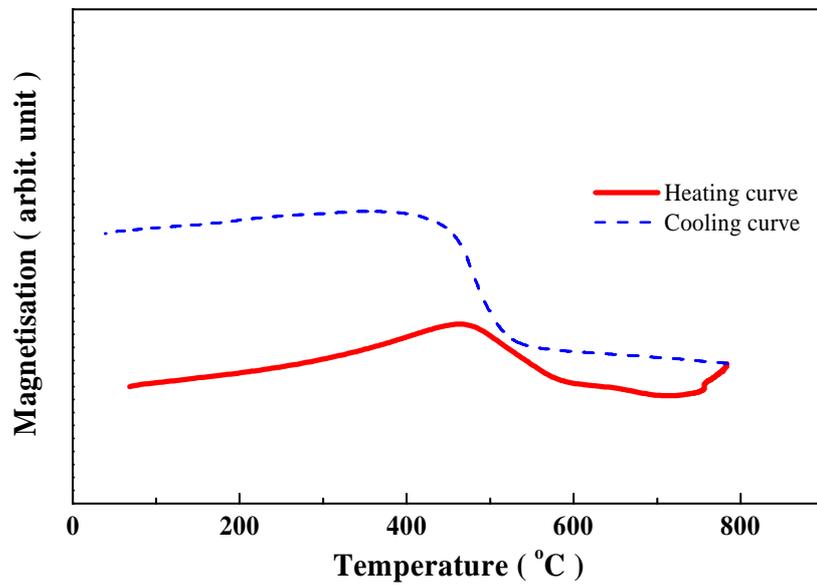


Fig. 4.29. swift TMA tracing of the $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ alloy annealed at $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 20 min.

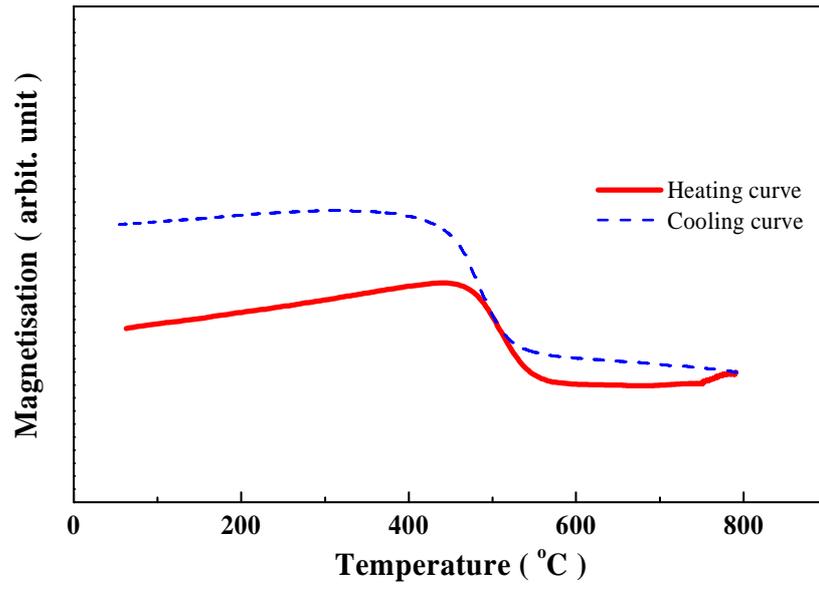


Fig. 4.30. swift TMA tracing of the $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ alloy annealed at 800 °C for 20 min.

5. 고찰

기계적 합금 법으로 제조한 Co-Zr계 합금에서 $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ 합금의 경자기적 특성이 가장 뛰어났으며 경자기적 특성에 관한 원인 규명에 용이할 것으로 판단되어 집중적인 실험을 하였다. 기계적 합금화 과정 중 적절한 milling 시간 조건을 정하기 위하여 5, 12, 16, 20, 40시간 milling을 실시하여 XRD 분석과 어닐링 후 특성 비교를 하였다. 그 결과 20시간의 milling으로 충분히 합금화 되었고 공정상 최고 효율적인 시간으로 판단되어 이후 실시한 milling은 모두 20시간으로 조건을 정하였다. Fig. 5.1에 milling 시간 변화에 의한 어닐링 후의 특성변화를 나타냈다.

Fig. 5.2는 기계적 합금 법으로 제조한 $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ 합금의 DTA와 TMA curve이다. DTA 결과 550~600 °C에서 결정화가 일어난다는 것을 알 수 있다. TMA curve에서 보이는 550~600 °C사이의 자화의 감소는 결정화에 의한 것이다. 결정화 된 상은 T_c 보다 고온에 놓여지기 때문에 결정화 됨과 동시에 자화를 상실하고 자화 감소 현상을 나타낸다. 결정화 온도를 기준으로 넓은 온도 범위에서 어닐링을 실시하였고 각 온도별 어닐링 후 시편의 상구조와 자기적 특성을 분석하였다.

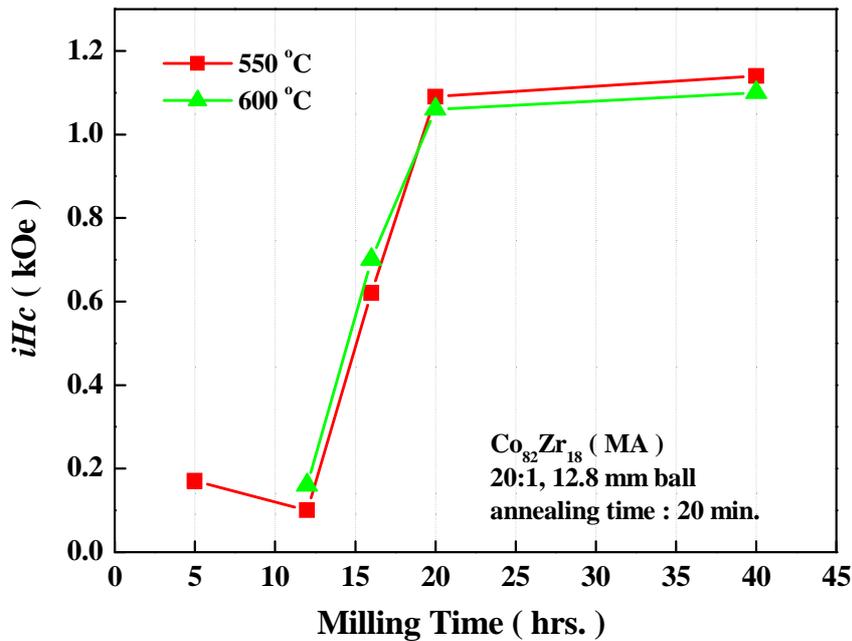


Fig. 5.1. Effect of milling time on the coercivity of the $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ alloy.

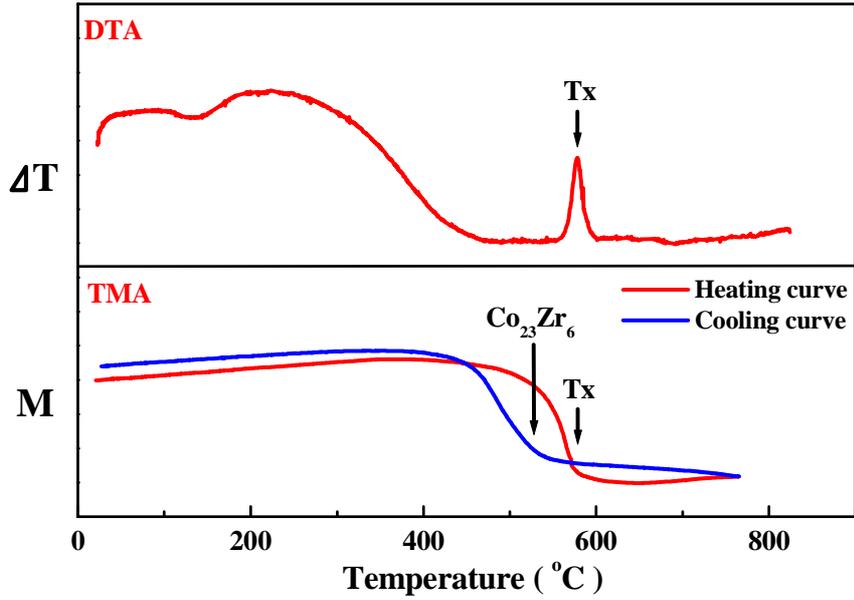


Fig. 5.2. DTA and TMA tracings of the $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ alloy milled for 20 hrs.

Co-Zr 상태도에서 $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ 조성은 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상과 $\text{Co}_{11}\text{Zr}_2$ 상으로 이루어진 두 상의 영역에 속해야 한다. XRD 분석 결과 결정화 온도 이하의 온도에서 어닐링 한 시편은 비정질 상 그대로 존재 했고 결정화 온도(550 °C)에서 어닐링 한 시편에서는 fcc-Co, Co_5Zr , $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 세 상이 존재했다 (Fig. 5.3). Co는 상온에서 hcp 구조를 가지며 400 °C 이상의 온도에서 fcc 구조로 변태한다. 여기서 나타난 fcc-Co는 상온에서 안정상은 아니지만 Co-Zr계 합금을 포함하는 각종 Co계 합금에서는 상온에도 존재한다고 보고된 바 있다 [11,19,20]. Co-Zr계 합금에서 경자성상 후보 중 하나로 보고된 $\text{Co}_{11}\text{Zr}_2$ 상 [9,18]은 본 실험에서는 어떠한 조건에서도 나타나지 않았다. 550 °C 어닐링 한 시편의 보자력은 1.2 kOe 정도였으며 이 결과는 이 시편에 존재하는 세 상중에 경자성상이 존재한다는 것을 나타낸다. fcc-Co 상과 fcc $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상은 cubic 구조적 특성상 보자력을 가질 수 없다. cubic 구조는 여러 개의 자화 용이 축을 가지기 때문에 높은 이방성을 가진다 하더라도 보자력을 가질 수 없고 현재까지 높은 보자력을 가지는 cubic 구조의 상이 보고된 바도 없다 [10]. 결국 XRD 결과에서 나타난 3상중에 Co_5Zr 상만이 경자성상 일 수 있다.

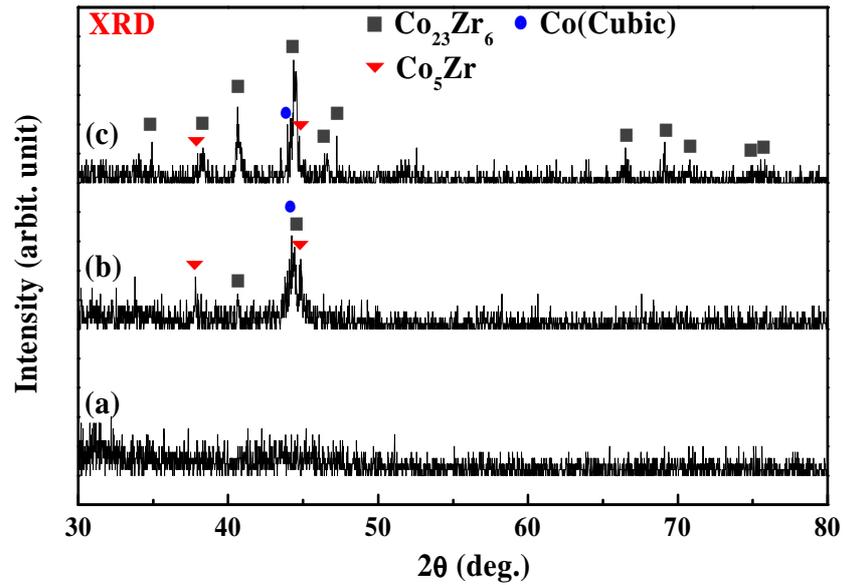


Fig. 5.3. XRD patterns of the $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ alloy annealed for 20 min at (a) 500 °C, (b) 550 °C, and (c) 800 °C.

Fig. 5.3은 기계적 합금 법으로 제조한 $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ 합금을 (a) 500 °C 20분 어닐링 한 시편 (b) 550 °C 20분 어닐링 한 시편 (c) 800 °C 20분 어닐링 한 시편의 XRD pattern을 나타냈다. (b), (c) 모두 fcc-Co, Co_5Zr , $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 의 세 상으로 이루어져 있지만 어닐링 온도에 따라 상대적인 상의 양은 달랐다. 어닐링 온도가 상승함에 따라 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상의 양은 증가되었고 상대적으로 fcc-Co상과 Co_5Zr 상의 양은 감소하여 (c)에서는 미량만이 존재했다. 어닐링 온도가 상승함에 따라 준안정상인 Co_5Zr 상과 fcc-Co상이 안정상인 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상으로 전이했기 때문이다. Fig. 5.4의 결과와 비교해 보면 상대적인 Co_5Zr 상의 양이 많은 550 °C 어닐링 한 시편의 보자력은 1.2 kOe로 가장 높았으며 어닐링 온도 상승에 따라 Co_5Zr 상의 양은 감소하였고 이와 함께 보자력도 감소하였다. 결정화와 동시에 최대의 보자력을 나타내고 어닐링 온도 상승에 따라 보자력이 급격히 감소하는 것은 경자성상의 결정립 성장에 의한 이유도 있으나 근본적으로 보자력을 나타낼 경자성상이 연자성상으로 상전이 했기 때문이다. 여기서 주의 할 점은 보자력은 경자성상의 양이 많고 적음에 따라 달라지는 parameter가 아니지만 연자성상의 양이 많아지면 여러가지 작용에 의해 보자력을 감소시킨다는 것이다. HRSEM을 이용하여 기계적 합금 법으로 제조한 $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ 합금의 미세 조직을 관찰 했으며 그 결과 550 °C 어닐링 후 입자 내부의 결정립 크기 (≈ 100 nm)와 800 °C 어닐링 후 입자 내부의 결정립 크기 (\approx

100 nm)는 큰 차이가 없다는 것을 확인 하였다 (Fig. 5.5). Tetsuji Saito의 보고에 따르면 melt-spinning 공법으로 제조한 리본에서 fcc-Co, Co_5Zr , $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 세 상이 존재하였으며 Co_5Zr 상이 경자성상이라고 보고했다. annealing 처리에 의한 특성 변화도 비슷하게 나타났지만 보자력 감소의 이유를 결정립 성장에 의해서라고 해석하고 있다. SEM 관찰 결과 결정립은 melt spinning 후 0.1 μm 이하의 크기에서 500 – 600 $^\circ\text{C}$ annealing 후 0.2 μm 로 성장했으며 800 $^\circ\text{C}$ annealing 후에는 0.5 μm 정도로 성장하여 보자력이 감소했다고 보고했다[16]. 하지만 A. M. Ghemawat 등이 최초로 Co-Zr계 합금에서 3.3 kOe의 보자력을 발견했을 때의 결정립 크기는 0.5 μm 였다[7]. 다른 보고된 논문에서도 높은 보자력을 나타낼 때의 결정 크기는 0.1 ~ 0.5 μm 이다[18]. 즉 결정립 성장에 의한 보자력 감소는 아니라고 판단된다.

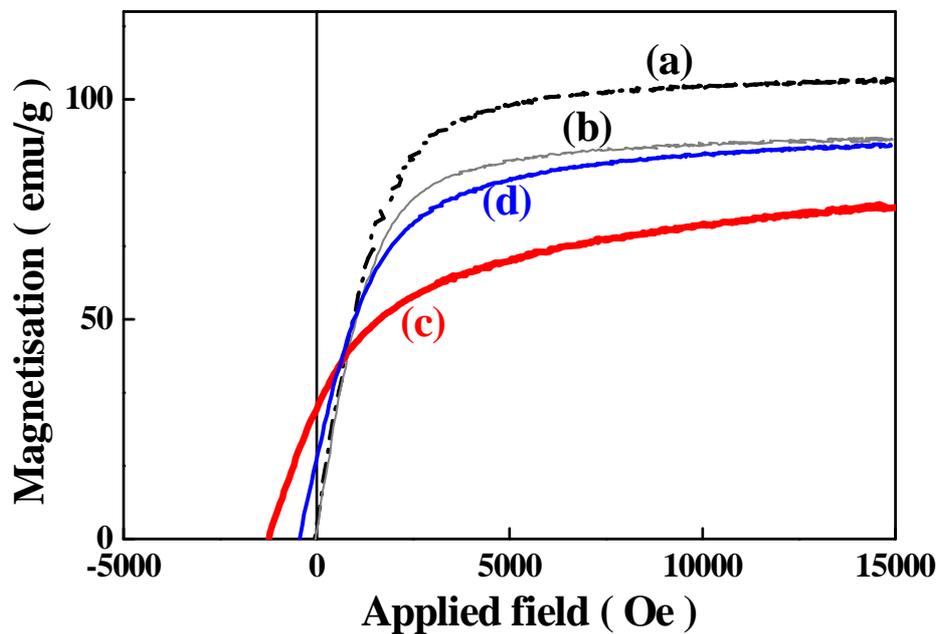


Fig. 5.4. Demagnetization curves of the mechanically alloyed $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ alloy annealed for 20 min at various temperatures. (a) as-milled, (b) 500 $^\circ\text{C}$, (c) 550 $^\circ\text{C}$, and (d) 800 $^\circ\text{C}$.

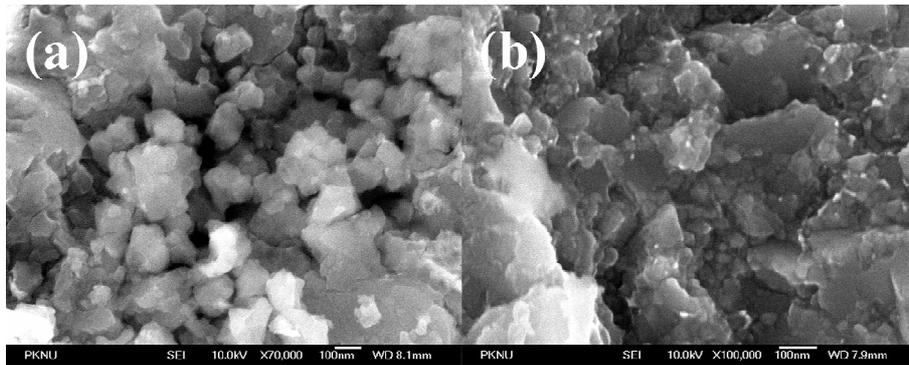


Fig. 5.5 HRSEM photographs showing the microstructure of the $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ alloy annealed for 20 min at (a) $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, and (b) $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

앞에서 언급한 바와 같이 가열 속도 $7\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 일반적인 열 자기 분석 (TMA) 시에는 상전이에 의해 Co_5Zr 상의 T_c 를 관찰 할 수 없다. 불필요한 상전이를 억제하고 시편을 이루고 있는 각상들의 열 자기적 특성을 관찰하기 위해 $150\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 가열 속도로 열 자기 분석 하였고 이를 급속 가열 열 자기 분석 (swift TMA)이라 한다. Fig. 5.6은 기계적 합금 법으로 제조한 $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ 합금을 (a) $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 어닐링 한 시편 (b) $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 어닐링 한 시편의 swift TMA tracing을 나타낸다. (a)는 $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ 와 $665\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 T_c 가 나타났고 (b)는 $530\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 하나의 T_c 가 나타났으며 $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근에서 아주 미세한 자화 감소를 보인다. (a)와 (b)에서의 $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ 와 $530\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 T_c 는 여러 온도의 어닐링 후 시편의 XRD, TMA결과와 각 합금조성에서의 XRD, TMA 결과를 비교 분석한 결과 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상의 T_c 라고 판단된다. XRD결과 대부분의 조성에서 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상이 존재하였으며 $535\text{ }^{\circ}\text{C}$ 근처의 온도에서 각 시편에 존재하는 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상의 양만큼 자화가 감소하는 현상을 보였기 때문이다. (a)는 (b)보다 자화가 감소되는 기온기가 낮고 T_c 가 높다. 이 것은 두 가지로 해석이 가능한데 하나는 각 어닐링 처리 온도 별 결정화된 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상의 미세한 조성의 차이가 있기 때문일 수 있고, 다른 하나의 해석은 T_c 를 지나지 않아 자화를 가지고 있는 Co_5Zr 상이 T_c 를 지난 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상으로 전이하는 과정이 계속 적으로 일어 났으며 이 과정에서 생긴 자화의 감소현상 때문일 수 있다.

현재까지 Co_5Zr 상의 T_c 에 대하여 보고 된 바는 없다. 본 연구에서 실시한 swift TMA에서 $665\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 보고된 바 없는 T_c 가 발견되었고 이 T_c 는 Co_5Zr 상의 T_c 로 판단된다. 상대적인 Co_5Zr 상의 양이 많았던 (a)에서 뚜렷하게 나타났으며 상대적인 Co_5Zr 상의 양이 아주 적은 (b)에서는 그 흔적만 확인 할 수 있었다.

상대적인 Co_5Zr 상의 양이 많은 (a)는 가열 곡선에서 (b)보다 낮은 자화를 나타냈으나

가열 온도 800 °C 정도의 TMA 분석 중 어닐링 효과가 나타나 Co_5Zr 상이 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상으로 전이하였고 이로 인해 냉각 곡선에서는 (b)와 비슷한 자화를 나타냈다. 이 현상은 기계적 합금 법으로 제조한 $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ 합금의 전처리 조건이 다른 모든 시편에서 일어났으며 이로 인해 TMA 분석에서 냉각곡선의 모양은 모두 유사하다. VSM과 TMA의 결과에서 상대적인 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상의 양이 많은 시편의 자화는 높게 나타나고 상대적인 Co_5Zr 상의 양이 많은 시편의 자화는 낮게 나타난 이유는 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상의 포화자화가 Co_5Zr 상의 포화자화보다 높기 때문 일 수도 있고 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상이 연자성상이기 때문에 인가된 자장 하에서의 자화가 높기 때문 일수도 있다.

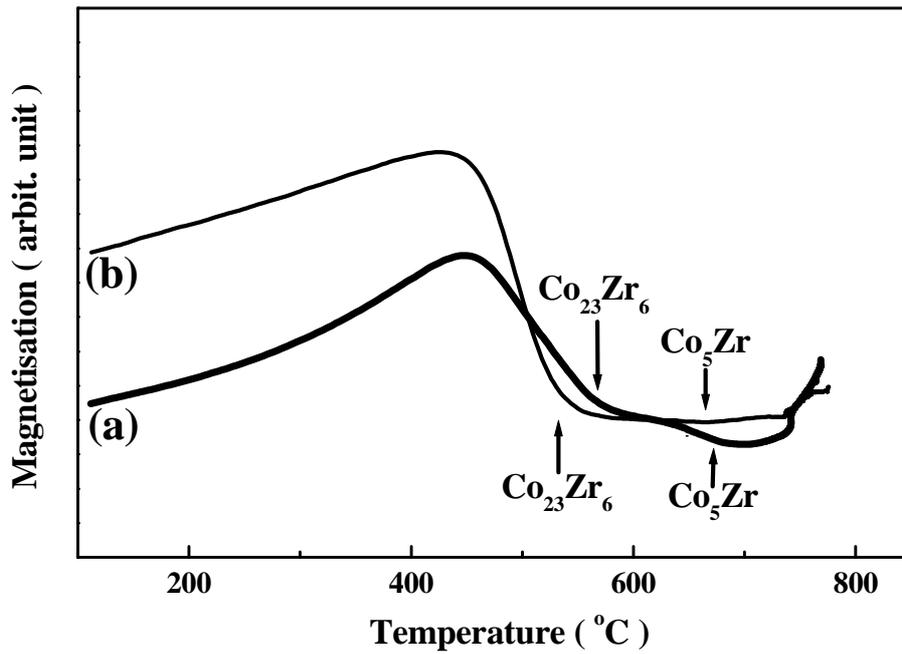


Fig. 5.6. Swift TMA tracings of the $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ alloy annealed for 20 min at (a) 550 °C, and (b) 800 °C.

기계적 합금 법으로 제조한 $\text{Co}_{100-x}\text{Zr}_x$ ($x = 10, 14, 18, 20, 30, 40$) 합금의 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 0분 어닐링 후 합금 조성에 따른 보자력의 변화를 Fig. 5.7에 나타냈다. $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ 조성에서 최대의 보자력을 나타냈고 $\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$ 조성과 $\text{Co}_{70}\text{Zr}_{30}$ 이상의 조성에서는 보자력을 나타내지 않았다. 보자력을 나타내는 합금과 나타내지 못하는 합금을 이루는 상을 분석하기 위하여 XRD로 실시했다(Fig. 5.8). $\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$ 조성의 합금은 어닐링 후 fcc-Co와 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상으로 이루어져 있었고 $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ 조성의 합금은 어닐링 후 fcc-Co, $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$, Co_5Zr 상으로 이루어져 있었으며 $\text{Co}_{70}\text{Zr}_{30}$ 조성의 합금은 어닐링 후 대부분 Co_2Zr 상과 미량의 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상으로 이루어져 있었다. 오직 Co_5Zr 상이 존재하는 조성에서만 보자력이 나타났다.

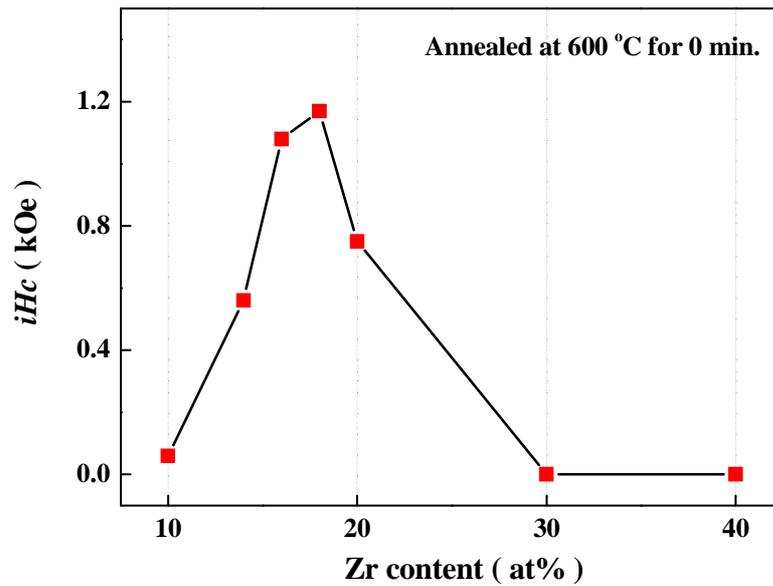


Fig. 5.7. Effect of alloy composition on the coercivity of the $\text{Co}_{100-x}\text{Zr}_x$.

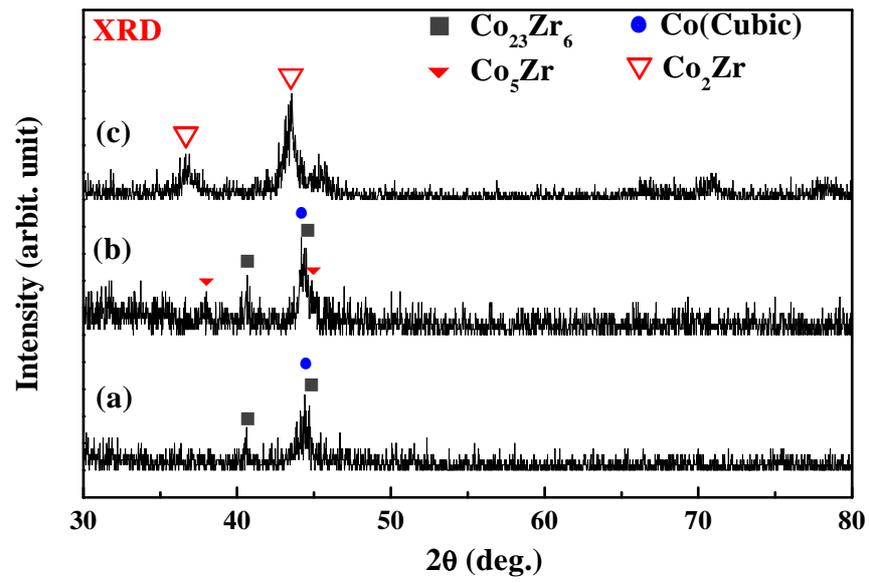


Fig. 5.8 XRD patterns of the mechanically alloyed $\text{Co}_{100-x}\text{Zr}_x$ alloy annealed for 0 min at 600 °C. (a) $x = 10$, (b) $x = 18$, (c) $x = 30$.

6. 결론

새로운 영구 자석용 재료 후보 중 하나인 Co-Zr계 합금의 영구자석으로의 적용 전망을 밝히기 위해 이 합금계의 보자력의 근원과 자기적 특성 분석 등에 대한 연구를 수행하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

- (1) Zr 함량이 적은 조성의 합금은 어닐링 후 fcc-Co상과 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상으로 이루어져 있었으며 많은 Co 함량에 의해 높은 자화값을 나타내었고 연자성 특성을 나타냈다. Zr 함량이 증가됨에 따라 fcc-Co상의 양은 감소하였고 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상의 양은 증가하였다. 또한 준안정의 Co_5Zr 상이 나타나기 시작했고 그에 따라 보자력은 증가하여 $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ 조성의 합금에서 최대의 보자력을 나타냈다. Zr 함량이 더욱 증가됨에 따라 fcc-Co, Co_5Zr , $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상의 양은 감소하고 Co_2Zr 상이 나타나기 시작했다. Zr 함량이 30 at% 일 때 fcc-Co상과 Co_5Zr 상은 나타나지 않았고 미량의 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상과 Co_2Zr 상으로 이루어져 있었다. Zr 함량이 30 at% 이상 증가함에 따라 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상은 더욱 감소하여 거의 나타나지 않았다. Co_2Zr 상은 상자성상 이므로 보자력을 가질 수 없었다. 보자력은 Co_5Zr 상이 존재하는 조성에서만 나타났다.
- (2) $\text{Co}_{82}\text{Zr}_{18}$ 조성의 합금은 결정화 이후 fcc-Co, Co_5Zr , $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상으로 이루어져 있었다. 결정화 온도 부근인 550 °C 어닐링 후 1.2 kOe 정도의 높은 보자력을 가졌으며 어닐링 온도가 상승함에 따라 보자력은 감소하였다. 저온 어닐링 후에는 Co_5Zr 상과 fcc-Co상의 양이 상대적으로 많았고 어닐링 온도가 상승함에 따라 이 두 상의 양은 줄고 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상의 양은 늘어났다. 보자력은 Co_5Zr 상의 양에 의존했다.
- (3) 경자성상 후보로 보고되어 온 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$, Co_5Zr , $\text{Co}_{11}\text{Zr}_2$ 상 중 하나인 $\text{Co}_{11}\text{Zr}_2$ 상은 기계적 합금화 과정 중 어떠한 경우에도 나타나지 않았으며 fcc Co와 fcc $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상은 강자성상이지만 경자기적 특성은 나타내지 않았다. 이 두상은 cubic 구조로 다축의 자화용이 방향을 가지므로 경자성 특성을 가질 수 없었다. 보자력은 Co_5Zr 상이 존재 할 때에만 나타났으며 이 때 나타난 보자력의 세기는 Co_5Zr 상의 양에 의존 한 것으로 미루어 Co-Zr 계 합금에서의 경자성상은 준안정상인 Co_5Zr 상임을 알 수 있었다.
- (4) 열 자기 분석 결과 $\text{Co}_{23}\text{Zr}_6$ 상과 Co_5Zr 상의 T_c 는 각각 530–570 °C, 665 °C 였다.

참고 문헌

- [1] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, and Y. Matsuura, “New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe”, *J. Appl. Phys.* **55** (6), p. 2083, 15 March (1984).
- [2] J.J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, and F.E. Pinkerton, “Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance permanent magnets”, *J. Appl. Phys.* **55** (6), p. 2078, 15 March (1984).
- [3] M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura, and S. Hirosawa, “Magnetic properties of rare-earth-iron-boron permanent magnet materials”, *J. Appl. Phys.* **57** (1), p. 4094, 15 April (1985).
- [4] J. Wecker, M. Katter, K. Schnitzke, and L. Schultz, *J. Appl. Phys.* **69** (1991), p. 5847.
- [5] C. D. Fuerst, F. E. Pinkerton and J. F. Herbst, *J. Magn. Magn. Mater.* **129** (1994), L115.
- [6] R. Coehoorn, D. B. de Mooij, J. P. W. B. Duchateau, and K. H. J. Buschow, *J. de Phys Colloque C8*, 49 (1988), p. 669.
- [7] A. M. Ghemawat, M. Foldeaki, R.A. Dunlap, and R.C. O’Handley, “New microcrystalline hard magnets in a Co-Zr-B alloy system”, *IEEE Trans. Magn.* **vol. 25** (1989), p. 3312-3314.
- [8] G. Stroink, Z.M. Stadnik, G. Viau, and R.A. Dunlap, “The influence of quenching rate on the magnetic properties of microcrystalline alloys”, *J. Appl. Phys.* **vol. 67**, no. 9 (1990), p. 4963-4965.
- [9] T. Ishikawa and K. Ohmori, “Hard magnetic phase in rapidly quenched Zr-Co-B alloys”, *IEEE Trans. Magn.* **vol 26** (1990), p. 1370.
- [10] L. Pareti, M. Solzi, and A. Paoluzi, “Magnetocrystalline anisotropy of the 3d sublattice in the cubic intermetallic system $Zr_6Co_{23-x}M_x$ (M=Fe,Ni)”, *J. Appl. Phys.* **73** (6), p. 2941, 15 March (1993).
- [11] Ralf Brüning, A. Zaluska, M. Sutton, J.O. Ström-Olsen, S. Brauer, “Crystallization of near-eutectic Co-Zr alloys and the formation and fast decay of a bcc $Co_{92}Zr_8$ solid solution”, *Journal of Non-Crystalline Solids* 205-207 (1996) p. 540-545.
- [12] A. Kupsch, D.C. Meyer, K. Richter, P. Paufler, “Structural changes in Co/Zr multilayers during annealing below the crystallisation temperature”, *Journal of Alloys and Compounds* **266** (1988), p.207 – 215.
- [13] A. M. Gabay, Yong Zhang, and G. C. Hadjipanayis, “Pr-Zr-Co precipitation-hardened magnet”, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 25, 19 June (2000), p. 3786-3788.
- [14] Wei Gong, “Structure and magnetic properties of the $Sm(Co_{0.68-x}Fe_{0.25}Cu_{0.07}Zr_x)_{7.7}$ melt-spun

- alloys with Zr additions”, J. Appl. Phys. **87** (9), p. 6713, 1 May (2000).
- [15] A. M. Gabay, Y. Zhang, G. C. Hadjipanayis, “Cobalt-rich magnetic phases in Zr-Co alloys”, J. Magn. Mater. **236**, p.37-41, (2001).
- [16] Tetsuji Saito, “The origin of the Coercivity in Co-Zr System Alloys”, IEEE Trans. Magn. vol. 39 (2003), p. 2890-2892.
- [17] Tetsuji Saito, “High performance Co-Zr-B melt-spun ribbons”, Appl. Phys. Lett. **vol 82** 14, p. 2305-2307, 7 April (2003).
- [18] C. Gao, H. Wan, and G. C. hadjipanayis, “High coercivity in non-rare-earth containing alloys”, J. Appl. Phys. **67** (9), p. 4960, 1 May (1990).
- [19] A. J. Janicki and H. Matyja, “Studies on crystallization and domain structure of a ferromagnetic amorphous alloy $\text{Co}_{90}\text{Zr}_{10}$ ”, J. Mater. Sci. **15**, p. 2317 (1980).
- [20] T. Saito, M. Igarashi, and M. Kobayashi, “Magnetic properties of Co-P powders produced by chemical reduction”, J. Appl. Phys. **88**, p. 7209 (2000).