

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
H01F 1/04

(45) 공고일자 1996년 10월 16일

(11) 공고번호 96-014518

(21) 출원번호	특1986-0011521	(65) 공개번호	특1987-0007535
(22) 출원일자	1986년 12월 30일	(43) 공개일자	1987년 08월 20일
(30) 우선권 주장	816,778 1986년 01월 10일 미국(US) 893,516 1986년 08월 05일 미국(US) 오보닉 신세텍 머티리얼즈 컴패니, 아이엔시 줄리어스 하우드 미합중국, 미시간 48084, 트로이 웨스트 메이플 로우드 1100		

(72) 발명자	리차드 버거론 미합중국, 미시간 48174, 로물러스, 스프링힐 21740 알. 윌리엄 맥칼럼 미합중국, 미시간 48009, 버밍햄, 웨스트체스터 웨이 610 카렌 카나반 미합중국, 미시간 48084, 트로이, 아파트먼트 #202, 골드뷰 1933 존 킴 미합중국, 미시간 48013, 브룸필드, 론 파인 로우드 1641 알란 엠. 캐딘 미합중국, 미시간 48084, 트로이, 아파트먼트, 117, 커트스 1891 그레고리 비. 클레멘테 미합중국, 미시간 48084, 트로이, 아파트먼트 103, 도르체스터 2915
(74) 대리인	목영동

심사관 : 문찬두 (책자공보 제4695호)

(54) 잔류자기가 증가된 영구자기합금 및 그 본체

요약

내용 없음.

대표도

도1

영세서

[발명의 명칭]

잔류자기가 증가된 영구자기합금 및 그 본체

[도면의 간단한 설명]

제1도는 H(입자-입자)=48K0e에 대하여 비상호작용(굵은선) 및 상호작용(점선)을 입자들로된 등방성 재료에 관한 이론적인 H 대 M의 히스테리시스 루프(loop)이며,

제2도는 교환상호작용 입자들에 대하여 특성입자치수(R) 대 단일축 입자들을 지닌 등방성 재료에 관한 (BH)_{max}의 이론적인 도면이고,

제3도는 교환상호작용 입자들을 지닌 제2도의 재료에 대하여 특성입자치수(R) 대 단일축 입자들을 지닌 등방성 재료에 관한 자기보유변수(Q)의 이론적인 도면이다.

제4A도는 실시예 IV의 대입자 저 에너지 적(積)합금(샘플 502AB01(4))을 8인치×10인치 복사에서 500Å=1.1cm의 척도로 나타낸 횡단면 전달 전자현미경 미소사진이며,

제4B도는 제4A도에 도시된 재료에 관한 히스테리시스 루프이다.

제5A도는 실시예 IV의 소입자, 저에너지 적 합금(샘플 502AB01(8))을 8인치×10인치 복사에서 500Å=1.3cm의 척도로 나타낸 횡단면 전달 전자현미경 미소사진이며,

제5B도는 제5A도에 도시된 재료에 관한 히스테리시스 루프이다.

제6A도는 실시예 IV의 양자역학 교환결합을 위한 입자 크기 및 크기분배를 갖는 높은 에너지 적 재

료(샘플 502AB01(35))을 8인치×10인치 복사에서 $500\text{Å}=1.3\text{cm}$ 의 척도로 나타낸 횡단면 전달 전자현미경 미소사진이며,

제6B도는 제6A도에 도시된 재료에 관한 히스테리시스 루프이다.

제7A도는 실시예 IV의 양자역학 교환결합을 거쳐 증가된 자기특성들을 위한 입자크기 및 크기분배를 갖는 높은 에너지 적 재료(샘플 400AA10(6))을 8인치×10인치 복사에서 $500\text{Å}=1.65\text{cm}$ 의 척도로 나타낸 횡단면 전달 전자현미경 미소사진이며,

제7B도는 제7A도에 도시된 재료에 관한 히스테리시스 루프이다.

[발명의 상세한 설명]

[발명의 분야]

본 발명은 영구자기합금 재료, 그 본체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[발명의 배경]

오래전부터 비교적 값이 싸고, 강한 고성능의 영구자석을 필요로 하였다. 이러한 고성능 영구자석들은 보자력(H_c) 또는 보자도, 잔류자화 또는 잔류자기 및 최대 에너지 적(積)등이 비교적 높은 자기변수들에 의해 특징지어진다.

더구나, 이상적인 고성능 영구자석들은 구형 자기 히스테리시스 루프(loop)를 나타내어야만 한다. 즉, 보자력(H_c)보다 큰 인가자계(H)를 인가함으로서, 모든 미시적 자기모멘트가 포화 자화(M_s)를 이루기 위하여 인가력의 방향에 평행하여 정렬한다. 더욱이, 이 정렬은 $H=0$ (잔류 자화 M_r)에서 뿐만 아니라, H_c 보다 적은 크기의 역인가 자기력에서도 유지되어야만 한다.

이것은 $(M_r^2/4)=(M_s^2/4)$ 의 최대 자기에너지 적(BH의 최대 부값)과 일치한다. 그러나, 이러한 이상적인 상태는, M_r 및 $B_{H_{\max}}$ 를 감소시키는 다른 방향들로의 강자성 자구의 형성에 관하여는 기껏해야 준안정한 상태이다.

구형 루프 동작과 가까운 종래의 고성능 영구자석들은 다음과 같이 4개의 일반적인 필요 조건들을 가지고 있다.

1. 영구자석 재료는 인가온도(T_a)를 현저하게 초과하는 큐리(Curie)온도(T_c) 및 T_a 가 큰 곳에서 M_s 를 지닌 강자성 원소 또는 화합물로 주로 구성되어야만 한다. 실제로 말하면, 이것은 주요 구성 성분으로서 철 또는 코발트중 어느 하나를 필요로 한다.
2. 높은 보자력을 얻기 위하여, 그 재료는 미소 입자들 또는 결정자들의 조립물로 구성되어야만 한다.
3. 이러한 입자들 또는 결정자들은 미시적 자기 이방성을 나타내어야만 한다. 즉 이들은 양호한 용이한 축(easy axis)의 자화를 가져야만 한다. 이것은 형 이방성 또는 자기결정 상호작용중 어느 하나로부터 추정될 수 있다.
4. 이러한 미시적인 이방성 입자들은, M_r 의 값들이 M_s 에 접근하도록 하기 위하여, 즉 구형 루프 동작을 달성하기 위하여 미시적 조립물내에서 실질적으로 평행으로 정렬되어야만 한다.

선행 기술은 예를 들어 약 15메가가우스 에르스테드 최대 자기 에너지 적을 갖는 양호한 영구 자기 재료들이 실질적으로 비 상호작용을 하는 결정 배향 단일축 입자들의 혼합으로 구성되어 있다는 것을 알려준다. 충분하게 큰 자계가 주어진 방향으로 인가되면, 이러한 입자들 각각의 개별적인 벡터 자화들이 최대 또는 총 자화(M_s)의 포화값에 해당하는 인가 자계를 따라서 향한다. 인가 자계가 영으로 감소되면, 각 입자의 벡터 자화가 입자의 용이한 자축으로 다시 완화되므로써, 그 결과 총 잔류자화(M_r)가 (M_s)보다 적어질 수 있다.

이것은 자화의 용이한 축이 양호한 축(c)을 따라서 놓여있는, 다음의 기하학적 모델에 의해 더욱 자세히 설명된다. 격리되어 균일하게 자화된 하나의 입자에 있어서 자화 벡터(M)가 영이 인가된 자계에 대하여 C축을 따라서 놓여있다. 자계가 임의의 방향 Z로 인가되면, 충분하게 큰 자계에서 M 이 Z에 평행하고 M_z 가 M_s 와 동일할 때까지, 그 자화는 C축으로부터 떨어져서 회전한다. 자계가 제거되면, 그 자화는 C축에 평행하여, C축을 따라서 자화의 투사가 양인 조건이 되도록 다시 완화된다.

Phil. Trans. Royal Soc. (런던), A. 240, 599(1948)에서 이. 시. 스톤너 및 이. 브이. 홀파쓰는 Z에 관한 C축의 상이한 배향들을 위하여 이러한 입자에 대한 히스테리시스 루프를 계산하였다. 어떤 방향을 따라 배향한 많은 수의 이러한 비상호작용하는 입자들로 구성된 샘플의 경우에 있어서, 그 재료 또는 샘플에 관한 자기특성들은 개별적인 입자특성들의 합 또는 평균이다.

이후로 이러한 샘플 또는 재료를 이방성 재료로서 언급한다. 이방성 재료들은 측정방향의 유력한 함수인 적어도 하나의 자기특성을 가지고 있다. 이러한 재료들은 하나의 용이한 방향의 자화에 의해 특징지어지며, 여기서 그 자기특성의 값은 자화의 다른 방향들에서의 값을 크게 초과한다. 그 입자들이 비상호작용을 하면, 최대 에너지 적은 Z가 C축에 평행할 때 $0.25(M_s)^2$ 의 최대값으로부터, Z가 C축에 수직일때의 0으로 변한다.

이론적인 이방성 재료에 대해서 M_s 는 16과 같고 H_c 는 M_s 보다 크도록 선택되므로, 히스테리시스 루프의 에너지 적 값의 최대 이론적인 값은 64메가가우스 에르스테드이다.

스톤너 및 홀파쓰는 임의 배향으로 비상호작용을 하는 균일하게 자화된 입자들의 이상적 배열에 관하여 동일한 방법의 분석을 수행하였다. 그 배열이 등방성이므로 히스테리시스 루프가 인가자계의 방향에 종속되지 않는다. 이러한 루프의 에너지 적의 최대 이론적인 값은 M_s 및 H_c 에 종속된다. M_s

가 16킬로가우스와 동일하게 선택되고 Hc가 Ms보다 크도록 선택되면, 이때 최대 에너지 적은 16메가 가우스 에르스테드이다.

따라서, 비상호작용을 하는 완전하게 배향된 재료(이방성)에 대한 선행기술의 최대 에너지 적은 임의로 배향된(등방성) 동일한 재료의 최대 에너지 적보다 적어도 4배이다.

간단한 벡터 기하학의 결과로서, 비상호작용 입자들의 일반적인 배향분배는,

$$(Mr/Ms)=[\cos(\theta)]$$

이며 여기서 는 인가자계와 주어진 입자의 용이한 축 사이의 각도이며, 이중 괄호에 의해 표시된 결과는 모든 입자들에 대한 가중평균 크기를 나타낸다. 선행기술에서 잘 알려지듯이, 완전하게 배향된 비상호작용을 하는 영구자석 샘플(이방성)의 배향방향을 따라서 $Mr/Ms=1$ 이고, 완전하게 배향되지 않는, 비상호작용을 하는 샘플(등방성)에 대한 모든 방향들에 있어서는 $Mr/Ms=0.5$ 이다.

알. 에이. 맥큐리가 쓴 J. Appl. Phys., Vol. 52, (No.12), 페이지 7344-7346(1981. 12)의 단일축 영구자석에서 잔류자기 측정을 위한 용이한 축의 결정을 참조하면 이 문헌의 관측 결과가 예측과 일치한다. 제이. 에프. 허브스트 및 제이. 시. 트레이시가 쓴 J. Appl. Phys., Vol. 50(No.6), 페이지 4283-4284(1979. 6)의 X-선 극계수 데이터로부터의 잔류자화 평가를 참조한다.

자기 보유변수로서 언급되는 성능 계수는

$$Q=\sum x,y,z(Mr/Ms)^2$$

이며 여기서 Mr 및 Ms는 세계의 직교방향들을 따른 인가 자계로서 측정된다. 이론적으로, 선행기술의 자기 재료들에 있어서 Q는 완전하게 배향된, 비상호작용을 하는 입자들 또는 결정자들(이방성)에 대해 1에 접근하며 완전하게 배향되지 않는, 비상호작용을 하는 결정자들(등방성)에 대해서는 0.75에 접근한다.

선행기술의 영구자기재료들의 보고된 값들에 대한 동작을 실질적으로 이론적인 값들보다 적은 Q값을 만들려고 한다. 이것에 대해서는 상술한 맥큐리, 허브스트 및 트레이스와 스톤너 및 홀파쓰의 책을 참조한다.

비상호작용을 하고 스톤너 및 홀파쓰의 가정과 모델들에 일치하는 선행기술 시스템들이, 1986년 1월 10일에 출원되어 계류중인 미합중국 출원번호 제816,778호와 공동으로 양도되고 기술되어 본원에 합체되었다.

이러한 선행기술 재료들은 스톤너 및 홀파쓰의 가정과 모델들로부터 어떠한 편차도 나타내지 않았다.

$$(Mr/Ms)\text{로부터의 편차}=[\cos(\theta)]$$

입자들이 서로 상호작용을 하도록 허용될 경우에 발생할 수 있는 더 커다란 값의 Mr에 해당한다. 이러한 종류의 제안들이 자기 기록문헌에 나타나 있었으며, 여기서 제안된 상호작용은 장거리 자계쌍 극자에 기인한다. 에이치. 엔. 버트램 및 에이. 케이. 바티아가 쓴 IEEE Trans. on Magnetics, MAG-9, 페이지 127-133(1983)의 입자 조립체의 포화잔류 자기상의 상호작용의 결과 및 알. 에프. 수호가 쓴 J. Appl. Phys., Vol 52(3), 페이지 2459-2461(1981)의 박막기록매체의 보자도 및 단형상의 입자 상호작용의 영향을 참조한다. 그러나, 이와같은 상호작용들의 가정은 의문이 되어 왔다. 피. 엠. 데이비스가 쓴 J. Appl. Phys., Vol 51(2) 페이지 594-600(1980)의 임의로 배향된 자기 또는 전기모멘트를 갖는 히스테리시스의 성질의 조립체상에서의 상호작용 자계들의 결과를 참조한다.

또한 교환에 입각한 단거리 상호작용들의 제안들이 이. 칼렌. 와이. 엘. 리우 및 제이. 알. 컬렌이 쓴 Phys. Rev. B, Vol. 16, 페이지 263-270(1977)의 임의 이방성 비정질 강자성체의 초기 자화 잔류 자기 및 보자도에 의해 저온도에서 비정질 철-희토류 합금(iron-rare earth alloy)들에 관하여 만들어졌다.

등방성 영구자기재료들에 있어서, 그 문헌은 상술한 스톤너 및 홀파쓰에 의해 예측된 값들에 관계있는 Mr의 증가된 값들에 대하여 어떠한 확증된 암시들을 포함하지 않는다.

[발명의 요약]

선행기술의 부정적인 면을 제외한 제한된 가르침에 상반되게 벌크(bulk) 고체재료들에서 증가된 자기특성을 달성하기 위하여 결정자들 사이의 양자역학 교환결합을 이용할 수 있게 되었다.

본 발명에 따라서, 모든 공간 방향들 즉 등방성으로 측정된 것처럼 우수한 자기특성을 나타내는 한 종류의 영구자기합금들이 제공된다. 자기변수들은 선행기술이 알려주는 크기이며 이들은 오직 하나의 공간 방향, 즉 이방성으로만 얻을 수 있고, 정렬된 재료들로서만 얻을 수 있다.

본 발명의 자기재료들은 총 잔류자화(Mr) 대 총 포화자화(Ms)의 비가 양호한 결정자들의 어떠한 현저한 배향도 없이 모든 방향으로 0.5를 초과하여 1.0에 접근한다. 이것은 결정자들이 미시적으로 이방성 결정자들이어야만 하고 Mr의 값들이 Ms에 접근하기 위하여, 즉 구형 히스테리시스 동작을 달성하기 위하여 거시적 본체내에서 실질적으로 평행으로 정렬되어야 한다는 스톤너 및 홀파쓰 모델의 결과와 선행기술 가정들의 명백한 위반이다.

본원에 고려하는 영구자기재료들은 1보다 큰, 상술한 자기보유변수(Q)을 가지고 있다. 본원에서는 고려되는 재료들에 대한 자기보유변수(Q)의 이론적인 제한은, 선행기술의 정렬된(이방성) 및 비정렬된(등방성) 비상호작용 재료들에 관하여 각각 1.0 및 0.75인 이론적인 값들보다 3에 접근한다고 믿어진다.

더 이상의 처리가 없는 소입된 재료의 리본(ribbon) 샘플은 9킬로가우스보다 큰 잔류자화(Mr), 8킬

로 에르스테드보다 크고 11킬로 에르스테드보다 큰 것이 바람직한 보자력(H_c) 및 15메가가우스 에르스테드보다 큰 최대 에너지 적(BH_{max})이 리본의 평면내와 리본의 평면에 수직인 즉 모든 방향에서 측정된 값들과 유사하도록 나타낸다. 후자의 경우에 있어서 이 값은 리본의 형이방성을 위하여 표준수정(알. 엠. 보조쓰가 쓴 D.VanNostrand Co., New York, (1951) 페이지 845-847의 강자성에 기술된 기하학적 감자(減磁)인자)후에 얻어진다.

약 50킬로가우스 이상의 인가자계와 같은 커다란 인가자계의 제한내에 있는 자화인, 리본의 포화자화(M_s)는 15-16킬로가우스이며, 또한 모든 방향들내에 있다. 포화자화(M_s)를 직접적으로 측정하기 위해서, 인가자계는 적어도 보자력(H_c)의 3배이어야만 한다. 다른 방법으로, 평가될 수 있는 M_s 의 값은 구성상으로 유사한 재료들에 관한 값들에 입각한다. 이 값은 0.6보다 큰 Mr/M_s 의 값과 1보다 큰 자기보유변수(Q)와 일치하는데, 이것은 거시적으로 등방성이며 비상호작용을 하는 재료에 관한 선행기술의 명백한 가르침들과 구별된다.

본 발명의 자기합금에 관한 대표적인 자기변수들이 미합중국 특허 출원번호 제816,778호의 표 I 에서 표 V 까지 나타나 있다.(16킬로가우스의 M_s 가 사용되었다).

본 발명의 한 구체예에서, 방적 리본재료와 같은 것은 압접된 자기본체를 만들기 위하여 더욱 처리될 수 있다. 사용된 처리단계들의 결과로서 얼마간의 자기이방성의 양이 이 재료내에 생성될 수 있으며, 이것은 몇몇 응용들에서 바람직하다.

표 I로부터 알 수 있듯이, 본원에 기술된 방법에 의해 만들어진 본 발명의 재료들의 샘플들은, 결정자들 사이의 양자교환결합을 입증하는 벌크 고체의 체적을 통하여 관련된 우수한 자기변수들을 나타낸다. 이러한 특성은 특허출원번호 제816,778의 표 III에 나와있는 선행기술의 등방성 재료들의 특성들과 비교하여 특히 우수하다. 특허출원번호 제816,778의 표 IV에 나타난 선행기술의 이방성 재료들과 비교하여, 본 발명의 샘플들은 비교될만한 자기특성을 나타내고, 선행기술에서 필요한 값비싸고, 복잡한 정렬단계들 없이 제조된다.

본 발명에 따라 우수한 자기특성을 갖는 한 종류의 자기합금재료들, 그 자기합금재료들을 합성하는 방법, 그 자기합금재료의 압접된 본체들 및 그 자기합금재료의 압접된 본체들을 형성하는 방법들이 제공된다.

그 합금재료들은 스토너 및 홀파쓰의 가정인 비상호작용입자들을 따르지 않는다. 상반되게, 각각의 입자들 또는 결정자들은 입자경계들을 가로질러 상호작용을 한다. 그 상호작용은 전도전자들에 의해 추측될 수 있는 강자성 교환형 상호작용이다.

그 합금은 인접결정자들 사이에 상호작용을 하여 실질적으로 결정축이 배향되지 않는 실질적인 자기 등방성 합금이다.

실질적으로 등방성이라 하는 것은 모든 방향으로 유사한 특성들을 갖는 재료를 의미한다. 정량적으로, 실질적으로 등방성 재료들은 상술한 $[\cos(\theta)]$ 의 평균값이 모든 방향으로 대략 0.75보다 적으며, $[\cos(\theta)]$ 가 모든 결정자들에 대하여 평균되는 재료들이다.

이 재료들이 15메가가우스 에르스테드보다 큰 등방성 최대 자기 에너지 적, 1.0보다 큰 자기보유변수(Q), 약 8킬로 에르스테드보다 큰 보자도 및 약 9킬로가우스보다 크고 11킬로가우스보다 큰 것이 바람직한 잔류자기를 지닌 영구(경질)자석들이다.

더 이상의 처리가 없는 소입된 재료의 리본 및 플레이트(flake) 샘플들은 9킬로가우스보다 큰 잔류자화(Mr), 8킬로 에르스테드보다 큰 보자력(H_c) 및 15메가가우스 에르스테드보다 큰 최대 에너지 적(BH_{max})이 리본의 평면내와 리본의 평면에 수직인, 즉 모든 방향에서 측정된 값들과 유사하도록 나타낸다.

후자의 경우에서 이 값은 리본의 형이방성을 위하여 표준 수정(기하학적 감자인자)후에 얻어진다.

커다란 인가자계의 제한내에 있는 자화인, 리본의 포화자화(M_s)는 15-16킬로가우스이며, 또한 모든 방향들 내에 있다.

이러한 값들은 0.6보다 큰 Mr/M_s 의 값과 1보다 큰 자기보유변수(Q)와 일치하는데, 이것은 거시적인 등방성 재료에 관한 선행기술의 명백한 가르침들과 구별된다.

자기재료는 미세한 결정강자성 입자들의 조립물로 구성되어 있다. 각각의 입자는 주어진 모든 스핀들이 동일한 방향으로 배향되는 단일 강자성 자구이다. 따라서 입자 각각의 자기모멘트는 단일의 거대한 스핀 또는 슈퍼스핀(superspin)으로서 간주될 수 있다. 각각의 입자는 단일축 이방성을 가지고 있다. 이것은 각각의 입자가 양호한 자화의 용이한 축을 가지고 있음을 의미한다. 이 재료는 거시적으로 등방성이다. 이것은 용이한 축의 방향이 임의이고 입자로부터 입자까지가 서로 관련이 없는 것이다.

결정의 용이한 축의 존재는 자기 이방성 에너지 또는 자계와 관련이 있다. 자기 이방성 에너지 또는 자계는 그 스핀이 용이한 축에 정렬되도록 한다. $Nd_2Fe_{14}B$ 에 있어서, 이방성 자계는 H 이방성=70킬로 에르스테드로서 보고되었다.

이것에 대하여는 1985년 5월 6-8일 사이에 데이톤 오 에이치 열린 제8차 히토류 자석 및 응용에 관한 국제 연구회에서 제이. 비. 리빙스턴의 철-히토류 영구자석 페이퍼 번호 IV-1 논문을 참조한다(Proc : 데이톤 대학, 자기학, KL365, 데이톤 오 에이치, 45469, USA). 이방성 자계가 입자내에 있는 모든 스핀에 작용함으로써 이것은 입자크기와는 필연적으로 독립한다.

이러한 이유때문에, 상술한 스토너 및 홀파쓰의 간단한 모델의 자구반전이, 비상호작용 이방성 입자들의 임의 등방성 조립체에 관한 예상되는 이론적인 히스테리시스 루프를 계산하기 위해 사용될 수 있다. 상술한, 스토너 및 홀파쓰 모델은 실질적일 수 있는 입자간의 상호작용의 결과들을 무시하였

다. $H_a=70K0e$ 이고 포화자화 $M_s=16KG$ 에 대하여, 상술한 스톤너 및 홀파쓰의 모델을 사용하여 계산된 히스테리시스 루프는 제1도에 도시된 것처럼 대략 $BH_{max}=14MB0e$ 의 최대 자기 에너지 적, $M_r=8KG$ 의 잔류 자기 및 $0.48 \times H_{\text{이방성}}=34K0e$ 의 보자력과 관련이 있다. 이것은 $Q=0.75$ 인 자기보유변수에 해당한다.

입자들은 그들의 표면인 입자경계들을 따라서 친밀한 구조 및 금속접촉으로 되어 있다.

따라서, 주어진 입자의 표면상에 있는 스핀들은 양자역학 전자교환에 의하여 인접한 입자들은 표면에 있는 스핀들과 함께 강자성적으로 상호작용을 한다. 이것이 입자내에서 근본적인 강자성 정렬을 일으키는 동일한 양자역학 상호작용이다.

이 표면 교환상호작용은 슈퍼스핀들 사이의 효과적인 결합에 기인한다.

간단한 모델(평균 자계이론)내에서 교환상호작용은 개별적인 입자상에 작용하는 효과적인 자계로서 또한 취급될 수 있다. 결정 철에 대하여 키텔의 고체물리학 입문(3rd Ed.)에 보고된 원자 레벨상의 교환자계의 표준계산은 $10M0e$ 의 값을 제공한다. $10M0e$ 의 이 값은 주어진 철원자 주위의 모든 스핀들이 동일한 방향으로 정렬되었다는 것을 가정한다. 이 교환자계가 큐리온도(T_c)에 비례하므로, (Fe에 대하여는 $1100^\circ C$ 이고 $Nd_2Fe_{14}B$ 에 대하여는 $600^\circ C$ 임) $Nd_2Fe_{14}B$ 에 관한 교환자계의 원자레벨값은 약 $H(\text{스핀-스핀})=6M0e$ 로 계산된다.

좀더 큰 척도상에서 작용하는 입자들 [$H(\text{입자,입자})$] 사이의 효과적인 상호작용자계를 계산하기 위하여 간단한 척도 변수를 사용하는 것이 필요하다. 입자간의 상호작용이 표면현상이다.

따라서, $H(\text{입자,입자})$ 는 표면 대 체적의 비에 비례한다. 따라서 입자크기(R)의 척도상에서, 효과적인 슈퍼스핀 상호작용자계는 $H(\text{입자,입자})(R)=H(\text{스핀,스핀}) \times (a/R)$ 이어야만 하고, 여기서 a 는 대표적인 Fe-Fe 원자간 거리(약 2.5 \AA)이다. $H(\text{입자,입자})$ 가 $Nd_2Fe_{14}B$ 에 대하여 $R_o=[H(\text{스핀,스핀})/H \text{ 이방성}] \times a=200 \text{ \AA}$ 의 척도로 $H(\text{이방성})=70K0e$ 와 동일할 것이다. 이 척도가 이하에서 기술되는 것처럼 최적자기성능에 관한 입자크기로 적절하다고 믿어진다.

자기증가의 정도는 이 특성 척도와 관계있는 입자들의 크기 및 크기분배에 의해 결정된다.

대입자한계는 R_o 보다 큰 입자크기를 갖는 입자들의 높은 파편에 해당한다. 즉, 이 경우에 $H \text{ 이방성}$ 은 $H(\text{입자,입자})$ 보다 훨씬 크며, 상호작용이 너무나 약하므로 거의 영향을 미치지 않는다. 따라서, 자기변수들은 필연적으로 비상호작용 경우와 동일하다. 부가적으로, 몇몇 입자들이 다수 자구(磁區)들을 포함하도록 충분히 크다면, 이때 입자가 다수 자구들로 나누어져서 보자도 및 자기 에너지적 실질적인 감소를 초래한다.

소입자 한계에서는, R_o 에 해당하는 입자크기 이하의 입자들의 높은 파편이 있다. 이 경우에 $H(\text{입자,입자})$ 는 $H \text{ 이방성}$ 보다 훨씬 크며, 상호작용자계가 우세하므로, 인접입자들의 자기모멘트는 필연적으로 함께 고착되어 있다. 이것은 M_r 을 거의 M_s 까지로 증가시킨다. 효과적인 자구크기가 다수의 높게 관련된 입자모멘트를 실질적으로 덮는다. 즉 단일 강자성 자구가 복수의 개별적 입자들을 포위한다. 이러한 초자구가 임의로 분포된 많은 입자들을 용이한 축상에 포함하고 있기 때문에, 그 자구의 이방성은 거의 0에 가까운 평균이 된다. 그 결과, 보자력(H_c)이 또한 작다. 따라서, 소입자 조직에 있어서, BH_{max} 는 매우 적으며, M_r 의 값에 독립적이다.

R_o 가 약 200 \AA 인 입자크기에 대한 중간조직에 있어서, 상호작용은 보자력을 충분히 낮추지 않고, 슈퍼스핀들의 모멘트를 함께 잡아당기도록 작동한다. 따라서 M_r 및 $(BH)_{max}$ 가 실질적으로 모두 증가되고, 이 결과의 크기평가는 이하에서 기술되는 간단한 모델에 의해 결정될 수 있다.

이 경우에서 입자-입자 상호작용자계는 표면교환에 기인하며, 인접 결정자들 사이의 $H(\text{입자,입자})$ 는 개별적인 결정자들의 자기 이방성 에너지와 실질적으로 동일하다.

평균자계 접근내에 있는 상호작용 증가를 강자성에 관한 와이스(Weiss)분자장 모델과 유사하게 취급할 수 있다.(키텔의 고체물리학입문), 3rd. Ed, 페이지 455-458을 참조한다).

이것은 상술한 칼렌의 다른 사람들에 의해 주어진 취급법과 유사하다. 모든 입자들이 정렬되지 않았으므로, 주어진 입자에 작용하는 평균 총 상호작용자계는 아래와 같다.

$$H \text{ 상호작용} = H(\text{입자,입자}) \times (M/M_s)$$

히스테리시스 루프상의 상호작용의 결과는 주어진 입자가 총 유효자계, 즉

$$H \text{ 유효} = H \text{ 상호작용} + H \text{ 인가}$$

이라는것을 이해함으로써 계산될 수 있다.

이때 $H \text{ 유효}$ 대 M 은 비상호작용 경우와 동일하므로, (이 곡선을 비스듬히 구부리므로써 $H \text{ 인가}$ 대 $M(H \text{ 유효}$ 대 M 대신에)으로 다시 변형시킬 수 있다. 이 비스듬히 구부리는 것은 표준 처리의 감자자계와 동일한, 즉 여기서 $-H(\text{입자,입자})/M_s$ 의 부감자계수에 해당하는 방법으로 수행된다(제1도에서 $M(\text{입자-입자})=48K0e$ 인 점선을 참조한다).

평균자계 모델은 잔류자기 및 에너지 적이 $H(\text{입자,입자})$ 가 증가함에 따라 무한하게 증가한다는 것을 (부정확하게)제한다. 이것은 이들 범위의 타당성 밖에서 인가되었을때 평균자계 모델의 대표적인 실패이다. 평균자계 모델은 주어진 중심입자주위의 입자들의 자기모멘트들이 그 입자의 자기모멘트와 독립하다고 가정한다. 이것은 오직 상호작용이 약할때만이 사실이며, 상호작용이 강할때(즉, $H(\text{입자,입자})$ 가 $H(\text{이방성})$ 보다 클때)에는, 인접한 입자들 상이의 자기모멘트내에 필연적으로 상호 관련이 있을 것이다. 이러한 상호관련들은 평균자계 모델내에서는 취급될 수 없다. 소입자 한계에 대하여 교차하는 문제를 해결할 수 있는 공지된 모델이 주지되지 않았다.

그러나, 제1도에 있는 곡선으로부터, 상호작용자계 및 척도길이 R_0 (제2도 참조)의 함수로서 에너지 적을 평가하는 것이 아직 가능하다. 대략 200 \AA 에서 예리한 상승을 제공하는 점선은 정성적으로 정확한 평가이다.

정성 수정된 이 간단한 평균자계 모델내에서, 40MG0e 까지 또는 그 이상의 에너지 적인 $\text{RE}_2\text{TM}_{14}\text{B}_1$ 시스템에서 가능할 수 있다. 이것은 3에 접근하는 자기보유변수의 값에 해당한다. 제3도를 참조한다.

상술한 척도변수는 모든 입자들이 필연적으로 그들 사이에 동일한 상호작용들은 지닌, 동일한 크기이다. 증가가 입자척도상의 상호관련된 동작과 관련되어 있으므로 입자크기 및 입자크기 분배를 포함하는 입자와 입자간 기하학적 분배는 이 증가가 효과적으로 실행되기 위하여 절대적으로 결정적이다. 최적-크기 입자들이 더 적은 입자들과 접촉하면, 더 적은 입자들은 보자력의 감소를 일으키어, 최적성능이 어렵거나 또는 심지어 실행하기에 불가능하게 만든다. 물론, 실제 시스템에서는, 입자-경계 함유물 및 소수상들에 기인한 입자간 교환결합의 분배 뿐만 아니라 입자크기 및 형의 분배도 있을 것이다. 이러한 모든 불완전한 것들은 최적 성능을 저하하여, 실제 재료의 최적평균크기가 상술한 최적크기로부터 이동될 수 있다.

입자경계들을 통한 양자역학 교환결합의 상술한 예시들이 정방, $P4_2/mnm$ 결정의 희토류-천이금속-붕소 재료들, 특히나 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 형 재료들에 관하여 정량적으로 기술되었지만, 이것은 또한 다른 시스템들에도 적용할 수 있는 일반적인 현상이다. 그러나 최적특성크기(R_0)는 다른 경우들에서 다를 수 있다.

$\text{Pr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 에 대하여, R_0 는 모든 x 의 값에 대해 대략 200 \AA 일 것이다. 예를들어, 큐리온도 $T_c=900^\circ \text{ K}$, 포화자화 $M_s=12\text{KG}$ 및 H 이방성= 300KOe , $H(\text{스핀,스핀})=9\text{MOe}$ 인 SmCo_5 에 대하여,

$R_0=(9\text{MOe})/(300\text{KOe}) \times 2.5 \text{ \AA}=(\text{대략}) 80 \text{ \AA}$ 이다. 유사하게, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ $R_0=(12\text{MOe})/(80\text{KOe})2.5 \text{ \AA}=(\text{대략}) 400 \text{ \AA}$ 이다.

최적크기의 임의로 배향된 결정자들에 대하여, 양자역학 자기결합에 기인할 수 있는 예상된 자기증가는 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$ 형 재료에 관해 상술한 평가와 비교하여 상술한 스토너 및 홀파스 모델에 의해 예측되는 2-3의 인자에 의해 BH_{max} 가 증가한다.

한 실시예에서 자기합금재료는 코발트, 희토류 금속 또는 금속들, 붕소와 같은 다른 천이금속들과 선택적으로 있는 철과 조건제(modifier)의 합금이다. 다른 실시예에서, 자기합금재료는 사마리움(samarium)과 같은 란타니드(lanthanide)를 지닌 철 또는 코발트류의 강자성 천이금속과 조건제의 합금이다.

조건제는 적절한 공정기술에 의해 자기재료에 첨부되는 합금원소 또는 원소들로서 조건제가 첨부되지 않은 재료와 비교하여, 그 결과 재료들의 등방성 자기성질들을 개선시키도록 작용한다. 예시적인 조건제들은 실리콘, 알루미늄 및 그들의 혼합물이다.

선택적 또는 부가적인 조건제들은 리튬, 수소, 불소, 인, 황, 게르마늄 및 탄소를 포함할 수 있다. 조건제는 상호작용을 증가시키기 위하여 결정자 크기들 및 형태들의 적당한 분배를 제공하는 입자 정제제(refining agent)로서 작용한다.

조건제의 양은 상술한 등방성 자기변수들 및 이하에서 기술되는 x-선 패턴을 제공하기 위하여, 소입 변수들과 결합된 레벨이다.

여기서 언급된 합금들은 조건제를 가지며, 그 조건제들이 입자핵생성 및 성장을 제어한다고 믿어지며, 결정자크기 및 크기분배는 사용되는 응고기술의 적당한 선택 및 제어에 의해 얻어질 수 있다. 예를들어, 기계 원자화, 금속피복화, 화학적 증착 및 그 유사한 응고방법들이 응용물로부터 급히 응고시키기 위한 선택적인 방법으로 사용될 수 있다. 조건제는 액상으로부터의 응고 또는 비정질 상태에서부터의 입자핵생성 및 성장중가에 증가된 성질에 필요한 결정자크기 및 형태를 제공하기 위한 입자저제제 또는 핵생성제로서 작용한다.

자기합금은 [희토류 금속(들)]-[천이금속(들)]-[조건제(들)] 형태인 $[\text{Sm}]-[\text{Fe,Co}]-[\text{Si,Al}]$ 일 수 있다.

다른 상호작용합금은 [희토류 금속(들)]-[천이금속(들)]-붕소-[조건제(들)] 형태인 [희토류 금속(들)]-[Fe,Co]-붕소-[조건제(들)] 및 [희토류 금속(들)]-[Fe,Co,Mn]-붕소-[조건제(들)]일 수 있다.

한 실시예에서, 자기합금재료는 $\text{Fe}_a(\text{Nd,Pr})_b\text{B}_c(\text{Al,Si})_d$ 로 실시되어 $(\text{Fe,Co,Ni})_a(\text{Nd,Pr})_b\text{B}_c(\text{Al,Si})_d$ 로 표시된 화학양론을 가지며, 여기서 a,b,c,d는 에너지분산 분광학(EDS) 및 파장분산 분광학(WDS)에 의해 탐지전자 현미경으로 결정된 합금내에서 각각 성분철, 희토류 금속 또는 금속들, 붕소 및 실리콘의 원자 백분율을 아래와 같이 나타낸다.

즉 $a+b+c+d=100$ 이며 a는 75-85, b는 10-20, 특별히 11-13.5, c는 5-10이고 d는 자기변수들의 상호작용을 증가시킬 수 있는 결정자크기 및 형태의 분배를 제공하기 위하여 특별한 응고 또는 응고 및 열처리 기술과 결합할때의 유효양으로서 미량으로부터 5까지이다.

희토류 금속은 다른 란타니드들(하나 또는 그 이상의 La, Ce, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu), Sc, Y 및 그들의 혼합물들과 같이 선택적으로 네오디움 및 프라세오디움으로부터 선택한 란타니드이다. 희토류 금속들의 여러 결합들은 본 발명의 개념으로부터 이탈되지 않고 사용될 수 있으나, 특히 바람직한 희토류 금속들은 다음과 같은 하나 또는 그 이상의 특성들을 나타내는 것들이다. (1) f-각 전자들의 수가 0(La 처럼), 7(Gd 처럼) 또는 14(Lu 처럼)가 되지 않아야 한다. (2) La, Ce, Pr, Nd 및 Sm과 같은 적은 분자량 란타니드들이어야 한다.

(3) Nd, 및 Pr과 같이 철과 강자성으로 결합하는 높은 자기모멘트 란타니들이어야 한다. 또는 (4) La, Ce, Pr 및 Nd와 같이 비교적 값이 싼 란타니들이어야 한다. 특히나 바람직한 것은 Nd 및 Pr이다. 여러 상업적 및/또는 부산물 미슈메탈(mischmetal)들이 사용될 수 있다. 특히나 바람직한 미슈메탈들은 Nd 및/또는 Pr에 풍부하다.

본 발명의 상호작용 $RE_2Fe_{14}B-Si$ 합금들은 Si 및/또는 Al과 같은 조건제의 존재로 인해 선행기술의 회도류-철-붕소형 재료로부터 원자점유 및 격자변수들이 변경된, 정방 회도류-철-붕소형상이 거의 대부분의 존재와 일치하는 리에트벨트(Rietveld)정제 x-선 분말회전패턴을 갖는 결정구조를 가진다.

본 발명의 자기재료들과 선행재료들 사이의 구조적 차이는 포착하기 어렵지만, 표준 온도 및 압력에서 벌크 영구자기재료들에 유효한 상호작용을 위하여 적당한 미세구조로 결합되었을때는 그들은 임계적일 수 있다고 믿어진다.

한 실시예의 결정합금재료는 $P4_2/mnm$ 및 $RE-Fe-B-Si$, $RE-Fe-B-(Si,Al)$ 또는 $RE-Fe-B-Al$ 로 구성된 구조를 지닌 정방상의 대부분의 존재 및 알파-철상 및 x-선회절의 검출레벨 아래의 다른 이완된(exsolved)상들과 일치하는 격자변수들을 갖는 가능한 체심입방상과 일치하는 리에트벨트 정제 x-선 분말회절을 나타내는 결정구조를 갖는다. 부가적으로, 리에트벨트 정제 x-선 분말회전패턴은 변경되지 않은 재료의 이동에 대한 붕소위치에서의 이동과 일치하며, 이러한 이동은 시험물(interest)의 Si 농도에서 Si 함유량을 증가함으로써 증가한다.

이러한 관측들은 정방 $RE-Fe-B$ 격자에서 Fe로 치환한 Si과 같은 조건제와 일치하지 않으며, 그 조건제는 핵생성 및 입자성장의 경쟁속도를 변경하여 입자결정자들 사이의 자기 상호작용들에 필요한 결정치수로 되기 위한 입자정제제로서 작용한다.

리에트벨트분석은 알. 에이. 영 및 디. 비. 와일즈가 쓴 X-Ray Anal., Vol. 24, 페이지 1-24(1981)의 분말회절데이터로서 구조정제하는 리에트벨트방법의 응용 및 J. Appl. Cryst., Vol. 15, 페이지 430-438(1982)의 리에트벨트정제에서의 프로파일(Profile)형 함수에 기술되어 있다. 리에트벨트분석은 x-선회절데이터 또는 중절자회절데이터와 같은 분말 회절데이터로 시작하여 그로부터 구조변수의 정제된 값들을 만들어낸다. 리에트벨트 분석은 최소 제곱법을 사용하여 전체적으로 모두 계산된 분말회절패턴들 사이에서 가장 적당한 것을 얻는다. 이와같은 방식으로, 원자좌표 열적운동 및 위치 점유 변수들과 같은 구조적 변수들을 얻을 수 있다.

영 및 와일즈에 의해 상술한 것에 있어서는, 분말회절패턴에서 관찰된 강도를 특별히 브라그(Bragg)반사들로 배치하거나 또는 중첩된 반사들로 분해하려는 초기시도는 없었다. 대신에 각 20대 예상되는 분말회절패턴은 결정구조의 모델로부터 계산하는데 사용되었다. 관찰된 강도정보의 모든 비트를 사용하여 이것을 계속한다.

본 발명의 한 전형적인 자기합금재료는 x-선회절데이터의 리에트벨트 정제에 기초한 점유, 결정격자 변수들 및 척도인자들을 지닌 $P4_2/mnm$ 정방 결정을 가지며 표 II에 도시되어 있다.

[표 1]

376AV08				
Nd-Fe-B-Si 합금				
(12.7At%Nd, 79.6At%Fe, 6At%B, 1.7At%Si)				
고 소입된 에너지적의 레이트벨트 정제된 변수들				
원자	x	y	z	n
Nd(1)	0.2736(8)	0.2736(8)	0.0000	0.24(1)
Nd(2)	0.1417(8)	0.1417(8)	0.0000	0.23(1)
Fe(1)	0.2220(3)	0.5653(13)	0.5653(13)	1.05(4)
Fe(2)	0.0380(11)	0.3577(12)	0.1762(9)	1.11(4)
Fe(3)	0.1063(14)	0.1063(14)	0.273(12)	1.50(2)
Fe(4)	0.3141(10)	0.3141(10)	0.2603(13)	0.55(2)
Fe(5)	0.5000	0.5000	0.1150(24)	0.23(1)
Fe(6)	0.0000	0.5000	0.0000	0.2500
B(1)	0.339(13)	-0.339(13)	0.0000	0.28(8)
c축(Å)	12.203-12.221			
a축(Å)	8.796-8.801			

척도인자(회도류-철-붕소상대 알파철) 74.29/1

리본재료상의 리에트벨트의 정제 x-선 회절 결과는 그 재료가 실질적으로 동방성임을 제시한다.

미합중국 출원번호 제816,778의 제2도는 실리콘함유량 대 붕소격자위치의 도면이다. 실리콘의 첨가는, 실리콘-유리회도류-철-붕소 정방재료에 관한 제이. 에프. 허브스트. 제이. 제이. 크로트 및 더블유. 비. 엘론이 쓴 J. Appl. Phys., Vol.57, No. 1, 페이지 4086-4090(1985. 4)에 있는 Nd₂Fe₁₄B의 구조 및 자기 특성의 리에트벨트 정제중 성자회절데이터에 의하여 정방회도류-철-붕소격자내에 있는 붕소격자위치의 점진적 이동과 관련되는 것 같다. 이것은 실험오차의 범위 밖이며, 격자내에서 실리콘의 비-격자간 위치(non-interstitial location)와 일치한다.

상술한 자기등방성 및 결정특성을 갖는 한자기합금의 제조수단은 용융된 합금재료를 계류중인 미합중국 출원번호 제816,778호에 공동으로 양도되어 도시된 것처럼 실질적인 회전냉각 표면수단인 이동냉각표면상으로 신속하게 응고시키고 소입시키는 용융방적에 의한 것이다.

소입변수들이 응고전선을 향하며, 그 속력 및 입자조립도를 조절하기 위해 조절될 수 있다.

합금은 적당한 속도로 소입되어 새로운 상호작용자기특성을 일으키는 형태학적, 결정학적, 원자적 및 전자적 구조와 배치등을 야기시킨다. 소입변수들을 조심스럽게 조절하여 적당한 가는 입자구조를 만들어, 전술한 조건제와 함께 하여 원하는 영구자기재료를 만든다.

또한, 합금은 선구미세구조를 만들기에 충분한 속도로 소입시킬 수 있으며, 이것은 적당하게 열처리되어 전술한 개선된 자기변수들을 나타내는 구조가 된다. 이러한 플레이트(flake)들을 특성입자크기(R_o)보다 훨씬 크다. 전형적인 플레이트는 적어도 특성입자크기(R_o)의 108 입자들을 포함할 수 있다.

각각의 용융방적조각들은 생성물로서 용융방적하는 과정으로부터 회수된다. 각각의 입자들은 또한 일반적으로 상대적으로 부서지기 쉬운 리본작들을 분쇄시켜 얻을 수 있다. 리본파편들이 입자들과 같은 플레이크 또는 각각의 입자들과 같은 플레이트(plate)인 입자들이 된다.

미립자 자기재료의 실제적 잇점은 최종용도 생성물로의 계속되는 형성 및 제조의 간편함에 있다. 본 발명의 자기입자들은 그들의 자기동작면에서 등방성이기 때문에, 그들은 어떤 특정 결정배향 및/또는 자기배열과 무관하게 압축 및 압접될 수 있다. 따라서 본 발명의 한 구체예에 따라서 리본재료는 가장 큰 치수로 0.5밀리미터 정도까지의 크기로 좀더 축소시킬 수 있으며, 냉간압축시키고 결합시킬 수 있다. 이런 방법으로, 약 70% 이상의 자기분말밀도를 얻을 수 있고, (BH) $_{max}$ 값이 원래보다 50% 이상이며 완전히 조밀한 개시 재료를 얻을 수 있다.

본 발명의 자기재료들은 재료의 향상된 자기특성을 여전히 유지하면서, 자기배열단계가 없이, 약 90%의 이론적밀도 이상으로 압축될 수 있다.

그 결과의 압접, 압밀된 경질자기본체들은 전형적으로 약 15 또는 그 이상의 메가가우스에르스테드를 갖는 등방자기에너지적 및 1보다 큰 자기보유변수(Q)를 가진다.

본 발명은 다음의 실시예를 참고로 이해될 수 있다.

실시예

A. 시험의 요약

다음 실시예의 결과를 얻는 데에 있어서, 거시적으로 균일한 인고트(모체 합금)는 첫번째로 철, 네오디뮴, 프라세오디뮴, 붕소, 실리콘 및 알루미늄의 적당한 혼합물을 함께 용융시켜 제조된다. 그에 따라서 각각의 인고트의 부분들은 용융-방적을 이용하여 용융되고 신속하게 소입되어 리본조각을 형성한다. 이러한 소입된 리본샘플들을 각각 무게를 달고 일반적으로 큰 펄스자계를 이용하여 자기적으로 측정하여 샘플을 미리 자화시킨다.

몇몇 경우에서, 리본샘플들은 또 다른 열처리를 해주고 연속적으로, 자기적으로 재측정한다. 인고트 및 최종 리본샘플들 모두의 미세구조 및 연소조정이 탐지전자 현미경으로 검사된다. 또한 큰 리본조각 및 분말 모두의 여러 샘플들의 결정학적 구조가 리에트발드 정제기술과 함께 엑스-선 회절을 사용하여 더욱 분석된다. 리본샘플의 몇몇 배치(batch)들을 또한 분쇄하고 자기본체로 압접시킨 다음 연속적으로 자기적으로 재측정한다.

B. 인고트(모체 합금)의 제조

선구 또는 모체합금들은 일반적으로 원소성분들, 즉 철(99.99% 순수 전해질 철 플레이크), 붕소(99.7% 결정붕소), Nd 및 Pr 순수로드(rod)(99.9% 회토류 금속), 및 규소(99.99% Si 결정)로부터 제조된다. 몇몇 경우에서 높은 순도 재료가 사용된다. 기타 경우에는 시판용 회토류 생성물들이 사용되며 15무게%까지의 철 및 Nd 및 Pr 이외의 수 무게%까지의 히토류가 포함되어 있다. 성분들은 적당한 비율로 무게를 달고, 냉각된 구리 노(hearth)에서 아크-용융에 의하거나 용합된 수정 또는 소입된 산화 마크네슘 도기로 구성되는 도가니에서 rf 유도 가열하으로써 서로 함께 용융시킨다. 아크-용융된 샘플들은 용융되어 6번 반복하여, 유도-용융된 샘플들은 약 1400°C 이상의 온도에서 30분-2시간 동안 유지되어서, 거시적으로 균일한 합금을 얻기 위해 용융물 내에서 충분히 격렬하게 저어진다. 응고 및 냉각 후에 인고트는 도가니에서 회수되며, 반응 생성물의 외부 껍질은 제거되고, 인고트는 부서져 특징적 직경 약 1센티미터 특성치수의 입자가 된다. 균일도를 표시하기 위해 인고트 재료의 샘플에 조성 표시를 한다.

C. 소입된 리본 제작

인고트로부터 소입된 리본을 제작하는 것은 세개의 용융-방적 실리콘 중 하나에서 제조된다. 이들 중 둘은 각각 직경 10인치와 1인치 두께(10 방적기) 및 직경 12인치와 2인치 두께(12 방적기)구리 휠(wheel)을 가진 간단한 상자 방적기들이다. 챔버(chamber)들은 불활성 처리기체로 배기 및 잇다른 재충전(back-filling)하기에 적당하다. 본 방적기내의 도가니는 차폐되지 않는다. 세번째 시스템(20 방적기)에서, 구리 휠은 외부 직경 20인치, 4인치 너비 및 3인치 두께인 껍질이다. 본 휠은 불활성 처리기체로 계속 잠기워지는 챔버내에 포함되어 있다. 도가니를 흐르는 불활성 기체 장막내에 싸이게 한다. 도가니로부터 반-회전 방향에서, 불활성 기체의 흐르는 휠 표면에 의해 끌려간 기체를 방해한다. 모든 세개의 실리콘에서, 방적기기 휠은 관례적으로 15-30초간 범위에 있는 표면속력으로 회전된다.

12 및 20 방적기에 대해서, 도가니는 내부 직경 45mm, 40cm 길이인 맑게 용합된 수정 실린더이며, 10 방적기는 도가니와 비슷하지만 치수가 내부 직경 17mm 25cm 길이이다.

도가니관은 관례적으로 바닥에 0.5-1.5mm 직경의 동그런 구멍이 있으며 도가니는 횡 표면으로부터 5-10mm관으로 위치가 정해진다. 여러 로막의 인고트 합금이, 광학 고온계를 사용하여 결정하는 바대로 바람직한 온도(관례적으로 1200-1300℃)에 도달될 때까지 450kHz 유도 요로(furnace)(또는 12 방적기에 대해서 10kHz 유도 요로)를 사용하여 도가니내에서 용융된다. 그런 다음 여전히 rf 가열이 공급되므로써 도가니는 불활성 기체로 압입되고 용융된 금속의 분출(jet)이 관을 통해 회전 횡로 가게 된다. 도가니가 빌때까지, 또는 용융된 금속이 도가니내에서 rf 가열을 효율적으로 연결시킬 정도로 충분하지 못하며 관이 막힐 때까지 분출은 계속된다. 몇몇의 경우 부분적 또는 전체적 관 막힘은 용융된 재료가 도가니로 되튀는 것 등에 기인하여 작동초기에 일어난다. 이러한 인자들은 유사한 명목적인 공정변수에 대한 최종 재료성질들에서 돌이킬 수 없는 것이다.

D. 미세구조 및 조성

인고트 재료 및 소입된 리본의 샘플들은 미세구조 및 조성에 관해 JEOL 탐지전자현미경으로 측정된다. 일반적으로 샘플들은 표준 금속조직학적 과정으로 준비되어 검사전에 분쇄된다. 몇몇의 경우에 리본샘플들은 입자구조를 더욱 명확하게 하기 위해서 에탄올내의 2% 질산으로 에치(etch)된다. 조성은 에너지 분산 엑스-선 분광학(EDS)을 사용하여 Fe, Nd, Pr, Si 및 Al 농도를 측정하여 얻고 파장-분산 엑스-선 분광학(WDS)으로 붕소 농도를 결정한다. 두 경우 모두에서 일마이크론 또는 이하 깊이 까지 검사된다. 횡 척도(transverse scale)에서, 평균 조성을 결정하기 위한 탐지를 사용하여 일 제곱 마이크론 정도의 작은 영역 또는 큰 영역을 모두 검사할 수 있다. 이것은 인고트 재료에 특히 중요한데 인고트 재료는 10-100 마이크론 척도로 실질적인 상 분리를 나타낸다. 최적 자기리본재료에 대해서는, 적어도 0.2 마이크론 정도의 분해가능한 입자구조가 없는 외관성으로 균일한 1차 상으로써, 상분리가 거의 보이지 않는다. 예비적 전자현미경 분석이 실시예 I 및 IV에 노출되었다.

E. 결정구조 및 리에트벨드 정제

인고트 재료 및 그 리본의 결정학적 구조는 엑스-선 회절기술을 이용하여 결정한다. 측정은 Cu K-알파 방사(파장 1.54 Å)를 이용하여 노렐코(Norelco : 필립스) 분말회절기로 수행된다. 흑연반사-광선 분광기가 Fe 형광에 기인하고 백그라운드(background)를 제거하는데 쓰인다. 엑스-선 광원은 40kV의 여기(excitation) 전압과 20mA의 전류를 사용한다. 관례적인 θ -2 θ 엑스-선 분말회절탐지는 재료의 결정구조를 확인하기 위하여 침투 위치와 강도(intensity)를 분석하는 것이다. 매 단계마다 200 초 및 매 단계마다 0.05도의 높은 정밀단계탐지와 수많은 출력이 리에트벨드분말-패턴정제기술로 더욱 컴퓨터-분석되어, 선택된 재료에 대해 주요 Nd₂Fe₁₄B-형 구조와 정확한 격자변수 및 원자위치 및 점유 등을 결정한다. 이런 정제기술은 또한 bcc 알파-철의 적은 양도 양적으로 감지할 수 있다.

F. 자기 측정

자기 특성의 측정은 최대 인가자계의 22kOe인 엘디제이 인코포레이티드에 의해 제작된 모델 9500 컴퓨터-조정 진동-샘플자력계(VSM)를 사용하여 이루어진다. 자계(H)의 값은 고정된(calibrated)를 검사로 피드백-조정하에서 결정된다. 측정 소프트웨어는 인-하우스(in-house)로 변경되어 큰 보자력을 갖는 영구 자기재료의 최대 및 최소의 히스테리시스 루프측정을 가능케 한다. 모든 측정전에 자화(M)의 교정은 표준(소프트 자기)니켈 구(The U. S. National Bureau of Standards로부터)를 사용하여 검사된다. 자기재료의 자화계산은 Cahn-21 자동전자자율(정밀도 1마이크로그램)를 사용하고 밀도를 고려하여 샘플질량(30-50마이크론 두께, 2mm 나비, 5mm 길이 정도의 관례적인 리본조각에 대해서 1 밀리그램 또는 그 이하 정도인) 측정을 필요로 한다. 후술한 실시예의 재료들은 밀도가, 순수 화학양론 Nd₂Fe₁₄B에 정확한 7.6그램/cc보다 약간 작은 7.4그램/cc이다. 좀더 큰 밀도를 사용하면, 자화의 계산값이 후술한 실시예에서 보고된 값보다 일률적으로 증가할 것이다.

각각의 자기 리본샘플은 샘플-홀딩 로드에서 접착 테이프를 사용하여 붙인다. 일반적인 샘플은 엘지제이 인코포레이티드 전기용량 방전자화기에 의한 펄스자계(침투크기 120kOe에 달하는)를 이용하여 주어진 방향으로 미리 자화된다. 이것은 자주, VSM자석의 최대 자계가 일반적인 자기 모멘트의 완전한 포화를 가져오기에 불충분하므로, 본 발명의 고성능 영구자석재료의 적당한 자기측정을 위해 필요하다. 다음으로 샘플은 VSM 자석의 갭에 설치되고 검파코일들의 새들 위치에 놓인다. 다음의 표준 과정들에서 미리 자화된 샘플들은, 비-자화된(순수한 : virgin) 샘플들이 5kOe 자장에서 새들되는 동안, 0으로 걸어진 자장으로 새들된다. 측정은, 자계를 0-최대치(관례적으로 22kOe), 다시 0-음의 최대치, 또다시 0-양의 최대치로 경사지게, 또다시 0-양의 최대치로 경사지게 하면서 전체 히스테리시스 루프(인가자계(H)대 자화(M))를 기록하여 이루어진다. 그런 다음 프로그램은 키로가우스 단위로 측정되는 잔류자화 또는 잔류자기(M : 히스테리시스 곡선의 양의 y-절편), 킬로에스테르드 단위로 측정되는 고유 보자력 또는 보자도(Hc : 히스테리시스 곡선의 음의 x-절편) 및 메가가우스 에르스테드 단위로 측정되는 최대 에너지적(유도 B=H+M 및 자계 H의 적의 최대 음의 값)과 같은 유도한 자기변수들을 결정한다.

다음 실시예의 대부분에서, 리본샘플들은 첫번째, 스핀방향에 평행한(길이에 평행한), 리본평면인 x-방향, 두번째, 스핀방향에 수직인(너비에 평행한) 리본 평면인 y-방향, 최종적으로 리본평면에 수직인 z-방향 등 세직교방향들을 따라 자기적으로 측정된다. 각각의 경우에서 샘플들은 펄스 자계로 적당한 방향에서 미리 자화된다. 수직인 z-방향일때, 표준 소프트웨어-정정은 리본기하학의 감자효과에 기인한다.

일반적으로 알맞은 정정을 위해서 감지 계수 N=0.75가 적당하다. 얇은 플레이트에 수직인 측정에 보다 통상적인 좀더 큰 값 N=1.0이 사용되면 그에 따르는 자기 측정은 후술한 실시예에서 언급된 것들보다 조금 클 것이다(그러나 히스테리시스 루프는 비물리적 형태를 갖는 것으로 나타날 것이다). 자기보유변수 Q값은 Z방향에 대하여 N=0.75를 사용하여 계산된다.

자기보유변수값

$$Q = \text{Sum},, (M_r / M_s)$$

은 Z-방향에 대하여 N-0.75를 사용하여 계산된다. 모든 실시예에서 이론적인 최대값인 16kG가 Ms에 사용되었다. 이런 재료들을 완전히 포화시키는데 필요한 인가자계를 과소평가해서는 안된다. 특히 한번 순수한(비자화된)샘플을 임의의 한 방향으로 자화시키면 종종 그것을 다른 방향으로 완전히 제-자화시키는 것을 극히 어렵다. 본 자기양성효과의 실시예들은 아래에 논의되었다.

실시예 1

샘플 471 및 477 시리즈

인고트는 고순도 아르곤(99.99%)내의 합금의 아크용융버튼에 의해 압밀된다. 개시재료는 Fe 99.99%, Nd 99.9%, B 99.7% 및 Si 99.99%인 고순도이다. 각 합금버튼은 재용융되고 5번 전환된다.(산소에 대해) Zr 포획기가 사용되어 눈에 보이는 오염이 없다.

인고트 조각들 및 자기적으로 측정된 용융방적리본의 쌍정(twin)들은 에너지분산탐지 전자현미경에 의하여 측정된 조성물을 갖는다. 쌍정은 자기적으로 측정된 리본의 조각이어서, 동일한 조성 및 미세구조를 갖는다. 결과는 하기와 같다 :

[표 2]

실시예	Fe	Nd	Si	B
인고트 : 471AC	80.5	13.5	0	6
인고트 : 471AD	79.6	14.4	0	6
리본 : 471AC01(3)	79.6	13.2	1.2	6
리본 : 471AC01(4)	79.5	13.1	1.4	6
(용융방적후에 약 1.3원자 % Si로 얻은 471AC 합금)				
인고트 : 477AB	78.2	14.2	1.6	6
리본 : 471AA01(5)	77.8	13.9	2.3	6
리본 : 471AA01(4)	80.6	10.7	2.7	6
리본 : 471AA01(1)	76.4	14.1	3.5	6
(용융방적후에 약 1.2 원자% Si로 얻은 477AA)				

20,25 및 30m/초의 표면속도를 가지는 휠 속도를 제외하고 각 인고트는 동일조건하에서 방적된다. 조건은 하기와 같다.

도가니 형태 : 석영

도가니 직경 : 17mm(내부직경)

19mm(외부직경)

도가니 구멍직경 : 1mm

도가니 압입기체 : 아르곤

도가니 방출압력 : 2psi

도가니 휠 간격 : 8mm

도가니 축 : 직각(90°)

휠 형태 : Cu

휠 직경 : 10인치

휠 고르기 : #600입도(grit)

챔버기체 : 아르곤

챔버압력 : 1대기압

충 전량 : 18-21그램

용융의 수단 : 400kHz에서 r. f.유도

가열시간 : 30-50초

분출온도 : 1350°C [0.55로 세트된 방사율을 지닌 광학적 고온계]

방적시간 : 22-4초

용융방적된 리본이 인고트보다 Si 함량이 높음에 주목한다. 용융된 합금은 석영도가니로부터 이 Si를 필요로 한다. 이것은 제조의 각 단계에서 조성물을 측정해야 하는 필요성을 지적한다.

자기 특성들의 평균치는 3가지의 별개작동으로부터 얻는데 각각은 함께 누적된 10개의 분리리본조각으로 구성된다. 각 측정에서 리본은 1m/초 동안 120kOe인 VSM내에서 수행된다.

[표 3]

스핀방향에 평행한 리본평면내의 인가자제

샘플번호	휠 속도(m/sec)	BH _m (MGOe)	N _c (kOe)	M _r (kG)	리본두께 (마이크론)	리본폭 (마이크론)(mm)
471AB01	20	14.3 ±.6	16.1 ±.3	9.7 ±.1	41±16	1.5±.6
471AC01	25	18.6 ±1.2	12.4 ±.2	10.5 ±.2	33±8	1.4±.4
471AD01	30	14.7 ±1.2	16.4 ±.5	10.4 ±.1	30±8	1.3±.3
477AA01	20	13.0 ±1.6	17.4 ±.5	9.2 ±.3	42±7	1.8±.3
477AB01*	25	12.3 ±1.3	16.9 ±.6	9.2 ±.1		
477AD01	25	15.2 ±2.7	17.9 ±.8	9.2 ±.4	37±11	1.5±.4
471AC01	30	11.6 ±1.6	16.3 ±.6	10.1 ±.2	35±11	1.7±.8

* 용융방적 작동동안 구멍은 차단되고 막힌다. 상기 데이터는 휠 표면속도에 관하여 에너지 적내에 침투치를 나타낸다. 최적 휠 속력은 10 직경 휠에 대하여 25m/초이다.

[표 4]

미세구조 및 자기특성 사이의 상호관계

샘플번호	BH _m (MGOe)	H _c (kOe)	M _r (kG)	미세구조
471AC01(3)	25.3	12.7	11.0	오직 균일의 미세입자 형태로 구성
477AA01(5)	21.8	17.7	10.3	
471AD01(4)	11.5	15.2	9.0	대 입자 범위들로 구성
477AA01(3)	6.5	11.1	8.5	

미세입자범위(용융방적리본의 휠 쪽에 위치)는 연마 및 부식에 의해, 예를 들면 에탄올내의 1-2% 질산내에서 분해되지 않지만, 2,000 Å 이하로 결정된다. 미세입자범위는 양질의 자기재료로 확인되는데, 즉 높은 에너지적 적 및 높은 잔류자기의 자화를 가진다.

기타의 두 샘플은 자화곡선에서와 같이 양질 및 저질자기재료(후자는 리본의 유리된 쪽에서 발견되는 대 입자지역으로 확인됨)의 중첩을 보인다.

고해상도 전달전자 현미경(STEM)을 사용하는 초기분석이 소입변수 및 자기수행이 상기된 샘플 #477AD01(1)의 쌍정인 자기기본조각에서 행해진다.

리본샘플은 표준 미세금속학기술을 사용하여 싼이고, 이온-비이에처(etcher)가 샘플의 얇은 부분에 사용되어, 약 1,000 Å 까지 된다. 두 리본표면(1/2 마이크론 상부에서 떨어져 아르곤 이온에칭후에), 휠 쪽 및 유리된 쪽이 검사된다.

휠 쪽의 미세구조는 100-1000 Å의 범위에 있는 입자크기로 된 주된 정방상(회토류 대 철의 비율이 NdFeB와 일치함)의 매우 작은 동축의 입자들로 구성되는데, 전자회절에 의해 무작위 배향되었음이 발견된다. 전형적인 크기 500 Å 또는 그 이상의 알파-철입자들이 소부분이 또한 있다. 주된 정방상의 큰 입자사이의 경계에서, 주된 상보자 네오디뮴 및 황이 풍부한 구형 포함물(Spherical inclusions)로서 존재하는 부가적인 상 또는 상들의 증거가 있다. 전에는 황이 재료의 구성요소로서 믿어지지 않았다. 보유된 Si의 위치는 결정하기가 어렵다.

리본의 유리된 쪽에서, 주된 상의 입자들은 더 커서, 직경이 대략 마이크론에 이른다. 비록 미세구조내에서 실리콘의 정확한 위치와 분명하지 않지만, 실리콘은 휠쪽보다 유리된 쪽에 더 많이 존재한다.

실시예 II

샘플 367AQ09(2)

철, 네오디뮴, 붕소 및 실리콘의 인고트를 상기의 공정에 따라 제조한다. 인고트는, EDS 및 MDS로 분석하면 아래와 같은 원자 비율의 평균 원소를 갖는다.

철 78.2

네오디움 12.5
붕소 8
실리콘 1.3

그런 다음 인고트의 조각을 개개의 석영도가니에 놓고 용융시키고 소입하여 상기한 리본을 형성시킨다. 소입변수는 다음과 같다.

도가니 형태 3/4 석영
도가니 관 직경 92m
도가니 압입기체 아르곤
도가니 방출압력 5psi
도가니 휠 간격 1/8
충전크기 40g
도가니 축 수직
보호기체 He 10psi
스크래퍼기체 Ar 15psi
챔버압력(표준) 0psi
휠 직경 20인치
휠 속도 1200rpm
휠 고르기 240입도
리본두께 15-20마이크론
리본너비 1.8mm
수득량 32g

소입된 리본결과물은 자기측정 1-2 메가가우스에르스테드의 낮은 BHmax 및 1-3KOe의 낮은 보자력을 가지는 것으로 나타난다. 소입된 자기 합금재료는 본질적으로 등방성이라 믿어진다.

생성물의 리본들은 탄탈륨(tantalum)박으로 덮여지고 석영내의 아르곤하에서 밀봉된다. 이후에 6시간 동안 650℃에서 불림된다.

상기 공정에 따라 자기변수들이 얻어진다 :

[표 5]

스핀방향에 평행한 리본의 평면자계	스핀방향에 수직인 리 본의 평면자계	리본에 수직인 자계 (측정된 것)	리본에 수직인 자계 (감자인자로 수정된 것)
(BH)m 18.6MGOe	15.8	12.4	18.4
Mr 9.6KG	8.8	7.9	9.7
Hc 13.6KOe	14.2	12.1	12.1

Q(측정된 것)

Q(리본에 직각인 자계에서 기하학적 감자인자로 수정된 것 1.03)

본 재료의 또다른 리본들은 다음의 변수들을 가진다 :

에너지적	보자력
MGOe	KOe
18.8	9.8
16.2	13.7

본 결과들로부터 Q가 1보다 큰 재료를 얻는 또다른 경로는 용융물로부터, 특성입자크기(Ro)보다 적은 입자크기를 갖는 비정질 또는 미결정질 같은 선구구조로 소입하는 것이란 것이 명확하다. 이 비 상호작용구조는 적당한 열처리에 의해 향상된 자기성질을 위하여 적당한 구조로 전환된다. 본 실시 예에는 최종 생성물내의 최대 자기특성에 관해 최적화 되지는 않았었다.

실시에 III

샘플 469 AA12(1)

철, 프라세오디움, 네오디움, 붕소 및 실리콘의 인고트는 상기 공정으로 제조된다. 인고트는 EDS 및

WDS로 분석한 다음 원자 %의 평균원소를 갖는다.

철	75.4
네오디뮴	15.1
붕소	6.3
실리콘	0.5
알루미늄	2.7

그런 다음 인고트의 조각들을 개개의 석영 도가니에 놓고 용융시키고 소입시켜 상기 리본을 형성한다. 소입변수는 다음과 같다.

도가니	2 석영
도가니 관 직경	65mm
도가니 압입기체	: 아르곤
도가니 방출압력	: 2psi
도가니-휠 간격	: 5mm
충전크기	500g
도가니 축	: 수직
챔버기체	: 아르곤
챔버압력(표준)	: -6Hg 내
휠 직경	: 12인치
휠 속도	: 900rpm
휠 고르기	: 600입도
리본두께	: 35-62마이크론
±6.35	
리본너비	: 1.49mm
±.349	
수득량	375g

상기 공정에 따라 다음의 소입된 자기변수가 얻어진다 :

[표 6]

스핀방향에 평행한 리본의 평면자계	스핀방향에 수직인 리 본의 평면자계	리본에 수직인 자계 (수정되지 않은 것)	리본에 수직인 자계 (수정된 것)
BH max 31.6MGOe	21.4	19.1	25.7
Mr 12.2KG	10.0	9.6	11.1
Hc 22KOe	22	21.3	21.3

Q(측정된 것)

Q(리본에 수직인 자계내에서, 기하학적 감자인자로 수정된 것 1.45)

리본 조각들은 EDS 및 WDS로 분석된다. 리본조각은 다음 원자분율의 원소를 갖는다.

철	75.99
네오디뮴	14.78
붕소	6.64
실리콘	2.58

본 재료의 방적 및 소입된 기타 리본들은 다음 변수들을 가진다 :

에너지적	보자력
MG0e	K0e
24.4	22. 이상

16.6

18.8

본 재료들은 높은 보자력 재료들을 정확하게 측정하는데 따른 문제를 예시한다. 등방성이라 표시된 리본이 자화 초기방향의 180° 에서 측정되면 BH_{max} 같은 30.5에서 26.8로 떨어지고 원방향으로 재측정하면 31.6이 된다. 측정 두 방향이 결정학적으로 같기 때문에, 이 차는 역방향에서 재료를 완전히 포화시키는 것에 실패한데 기인할 수 밖에 없는데, 그 이유는 재료가 각각의 방향에서 명목상 동일한 12T 펄스로 자화되기 때문이며 이것은 자화를 역으로 바꾸는데 필요한 한번 자화된 자계는 처음 자화시킬 때 필요했던 자계보다 크다는 것을 의미한다. 실제로 이것을 양성 현상을 야기시키고, 여기서 초기 자화방향이 재료에서 바람직한 방향이 된다.

실시에 IV

(소입된 자석 플레이트의 횡단면 전달전자 현미경 사진)

Nd-Pr-Fe-Si 자기합금의 한세트의 소입된 플레이트가 고해상도 전달전자 현미경에 의해 검사하기 위해 준비되었다.

고해상도 전달전자 현미경사진은 얇은 플레이트의 두께를 관통하여 절단함으로서, 플레이트두께(30-40마이크로)를 관통한 미세구조의 균일성이 검사될 수 있다. 한조각의 동일한 플레이트가 분쇄되어 자기적으로 측정된다. 두개의 런(run)들로부터의 재료가 사용된다. 상술한 실시예들 I-III에서 사용된 절차들이 인고트 및 플레이트를 제조하기 위해 사용된다.

런 502AB01은 Nd 12.0 원자퍼센트, Pr 0.05 원자퍼센트, B 5.6 원자퍼센트, Si 원자퍼센트 및 나머지가 Fe인 조성물(플라즈마 및 화학분석에 의해 결정된)을 가지고 있다. 400g의 총전이 22m/sec로 회전하는 구리 휠 상의 0.8mm 구멍을 통하여 3psi 압력에서 분출된다.

런 400AA10은 대략 9.8 원자퍼센트, Pr 2.5 원자퍼센트, E 5.9 원자퍼센트, Si 0.5 원자퍼센트 및 나머지가 Fe인 조성물(플라즈마 및 화학적 분석에 의해 결정된)을 가지고 있다. 32g의 총전이 24m/sec 회전하는 구리 휠 상의 0.8mm 구멍을 통하여 3psi 압력에서 분출된다.

대단히 상이한 자기특성을 지닌 런 502AB01로부터의 34개의 플레이트들이 상세한 분석을 하기 위해 선택된다.

샘플 502AB01(4)는 대입자 샘플(소입이하의)이다. 이것의 미세구조가 제5a도에 도시되어 있으며, 제5b도는 해당하는 히스테리시스루프를 나타낸다. 입자들의 특성크기는 약 1000 \AA 그 이상이며, 자기 성능은 BH_{max} 가 단지 2MGoe로 열등하다.

샘플 502AB01(8)은 소입자 샘플(과소입된)이다. 이것의 미세구조가 제5a도에 도시되어 있으며, 제5b도는 해당하는 히스테리시스루프를 나타낸다. 비록 전자회절이 몇몇 결정자들 존재의 크기가 약 50 \AA 보다 적다는 것을 지시하지만, 그 구조는 비정질로 보인다. 자기에너지적은 매우 열등(1MGoe)하며, 이 까닭은 보자력(H_c)이 4000e보다 적기 때문이다.

샘플 5502AB01(35)는 상호작용향상을 위하여 최적크기 가까이에 있는 입자들의 조직으로부터의 샘플이다. 미세구조가 제6a도에 도시되어 있으며, 해당하는 히스테리시스루프가 제6b도에 도시되어 있다. 결정질 입자들은 대략 직경이 200-300 \AA 정도이며 서로에 관해서 임의로 배향되어 있다. 평균에 관한 크기분배는 그래프적 및 산술적으로 주지의 방법에 의해 결정될 수 있다. 입자경계들이 명백하고, 뚜렷한 제2상들이 존재하지 않으면 더 높은 자화(도시되지 않았음)가 제안된다. 자기에너지적은 18MGoe이며, 잔류자기는 9KG보다 크며 이것은 1.0보다 큰 Q값에 해당한다.

샘플 400AA10(6)은 상이한 작동으로부터의 샘플이며, 이것은 또한 최적 크기 입자들의 조직을 예시한다. 미세구조가 제7a도에 도시되었으며, 해당하는 히스테리시스루프가 제7b도에 나타나 있다. 마찬가지로, 결정질 입자들은 직경이 200-300 \AA 이며, 비록 조성은 조금 차이나지만, 그 미세구조는 제6a도의 미세구조와 매우 유사하다. 자기변수들 역시 샘플 502AB01(35)의 자기변수들과 매우 유사하며, $(BH)_{max}$ 가 15메가가우스에르스테드보다 크고 Q가 1.0보다 크다.

전자회절연구에 입각하여, 비록 과소입된 샘플이 다른 샘플보다 매우 넓은 침투치를 갖지만, 모든 샘플들은 주요한 상으로서 $RE_2Fe_{14}B_1$ 재료와 관련된 정방, Pr_2/mnm 구조를 가진다고 믿어진다.

비록 본 발명은 특정의 양호한 실시예들 및 구체예들에 관해서 기술되었지만, 본 발명의 범위가 이것에 의해 제한을 받지 않으며, 다음에 첨부된 특허청구범위에 의해 정해진다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

각 미세결정차(crystallite)는 결정화의 용이한 축을 가지며, 상기 결정자들은 각기 그의 입자경계(grain boundary)에서 인접 결정자와 접해 있으며, 또 입자경계에서 인접 결정자에 대하여 결정학적으로 배향되어 있지 않은(non-oriented), 단일 축을 가진 결정자들이 모여서 된 재료로 구성되어 있으며, 자기적으로 등방성(isotropic)이며 정방정계(正方晶系)(tetragonal)이며 TM-RE-B형(식중 TM : 1개 또는 그 이상의 Fe와 같은 전이금속 ; RE : 1개 또는 그 이상의 희토류 금속 ; B : 보론)인 경질자기재료에 있어서,

a) 상기 미세결정자들의 입자경계에 제2의 상(phase)이 실질적으로 없으며,

b) 이들 결정자들의 크기(R_0)는 $R_0 = a \cdot H_e / H_a$

식중 a : 원자간의 간격

H_e : 인접입자간의 자기교환의 장(magnetic exchange field)

H_a : 재료의 자기등방성 장(magnetic isotropy field)

로 표시되며,

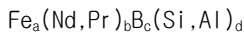
c) 상기 각 미세결정자들은 입작경계를 가로질로 인접한 미세결정자의 표면원자들간에 양자역학적 교환결합(exchange coupling)이 허용되도록 분포된 10 내지 100nm의 입자크기를 가지며, 스톤너(Stoner)와 울파쓰(Wohlfarth)모델에 의하여 예측가능한 최대 등방성 에너지 적(BHmax)보다 더 큰 등방성 에너지 적(積), 1.0 이상의 자기보유변수(Q) 및 9킬로가우스 이상의 잔류자기를 갖음을 특징으로 하는 등방성 경질자기재료.

청구항 2

제1항에 있어서, 일반식 $TM-RE-B$ 가 $RE_2Fe_{14}B_1$ 이며 TM은 Fe, Co 및 Ni로 구성된 그룹에서 선택됨을 특징으로 하는 경질자기재료.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 등방성 재료는 정방정계(tetragonal)로서 결정구조가 $P4_2/mnm$ 이며 조성은 하기 일반식



식중 a : 75-85

b : 10-20

c : 5-10

d : ≤ 5

이며 Fe-Fe의 원자간격은 약 0.25nm, 자기교환 장(magnetic exchange field ; H_e)는 약 477.5MA/m(6MOe), 자기 이방성 작(magnetic anisotropy field ; H_a)는 약 5.6MA/m(70KOe)임을 특징으로 하는 경질자기재료.

청구항 4

제1항에 있어서, R_o 가 약 20nm임을 특징으로 하는 경질자기재료.

청구항 5

제1항에 있어서, TM 및 RE는 a) H_e 가 약 716MA/m, H_a 가 약 23.9MA/m, R_o 가 약 8nm인 $SmCo_5$: 및 b) H_e 가 약 955MA/m, H_a 가 약 6.4MA/m, R_o 가 약 40nm인 Sm_2Co_{17} 중의 최소한 하나를 선택함을 특징으로 하는 경질자기재료.

청구항 6

제3항에 있어서, 일반식 $TM-RE-B$ 가 $RE_2Fe_{14}B_1$ 이며, TM은 Fe, Co 및 Ni로 구성되니 그룹에서 선택됨을 특징으로 하는 경질자기재료.

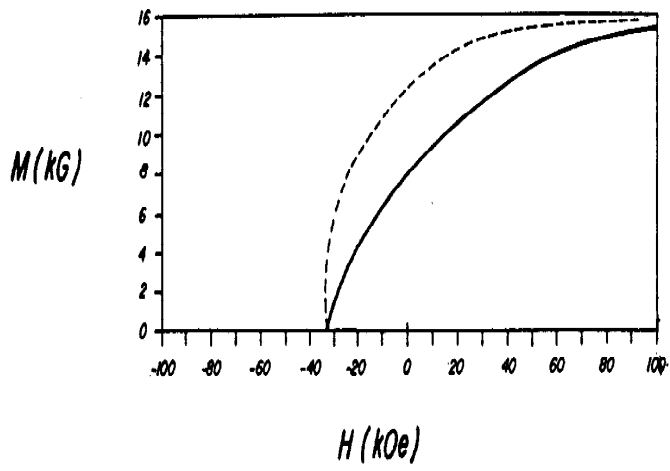
청구항 7

전기한 항중 어느 항에 있어서, 교환상호작용을 위하여, 인접입자들이 제2의 상(相)들의 중간층없이 그들의 표면을 따라서 금속첨촉상태에 있음을 특징으로 하는 경질자기재료.

도면

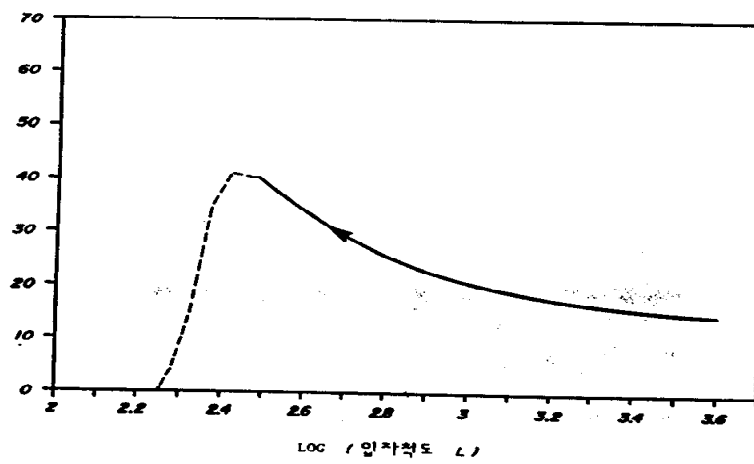
도면1

$$H_{INT} = 3M$$

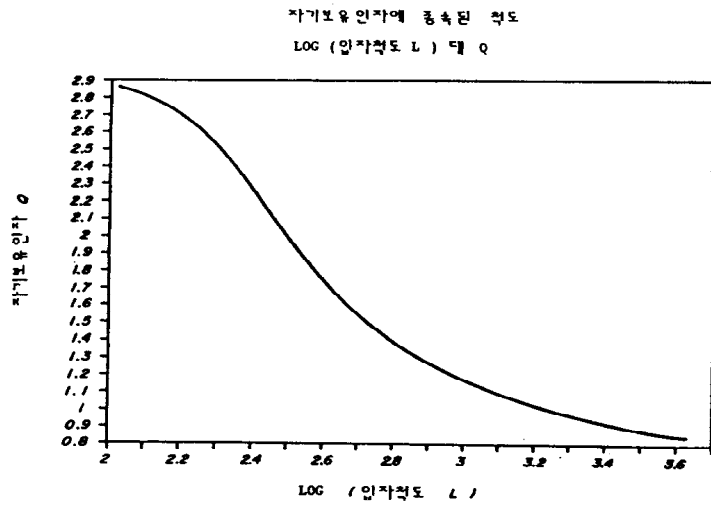


도면2

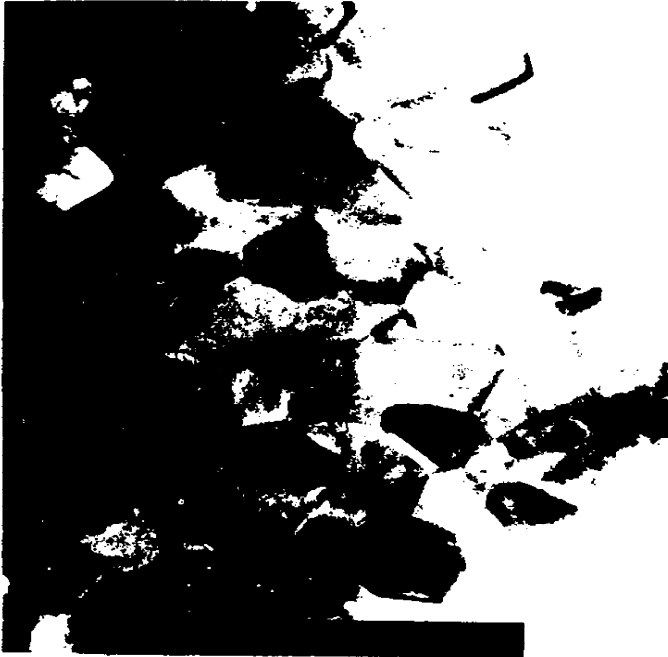
에너지적에 종속된 속도
LOG (입자크기 L) 대 B_{Hmax}



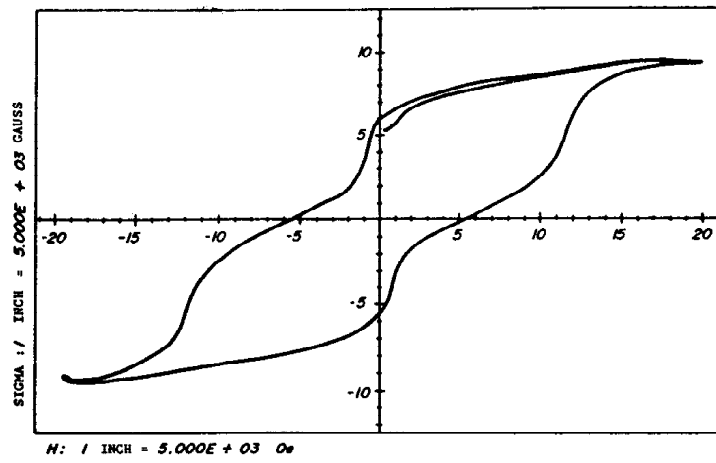
도면3



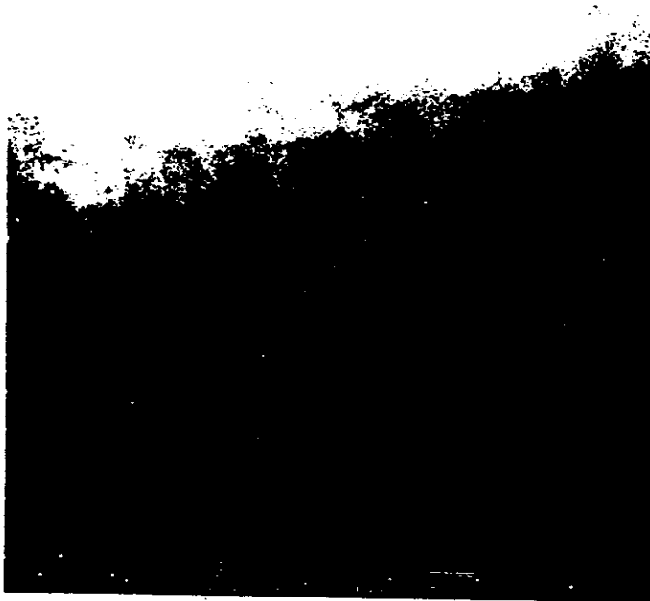
도면4A



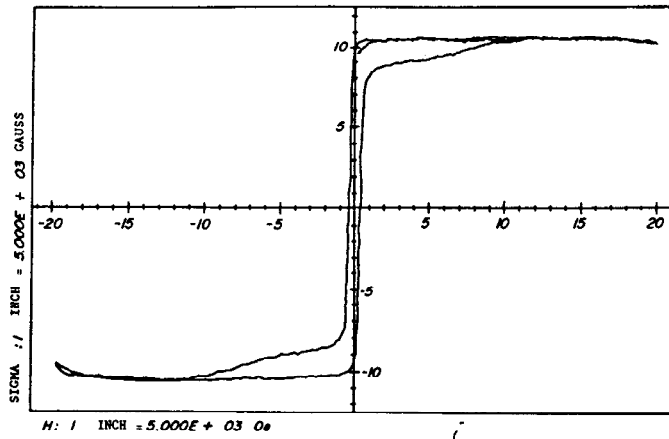
도면4B



도면5A



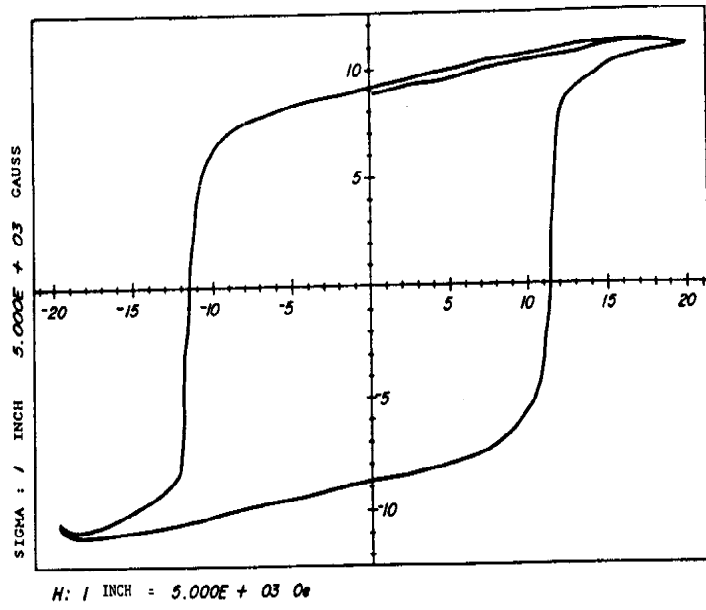
도면5B



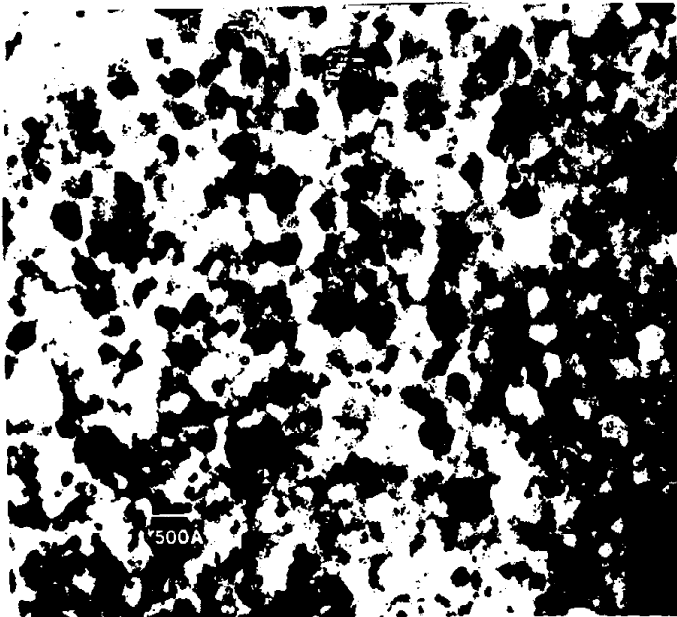
도면6A



도면68



도면7A



도면 7B

