

Nd-Fe-B계 소결자석의 이방화율 향상을 위한 연구

김동환 · 임광윤 · 김효준 · 조재완 · 서응석 · 김승호 · 김상면
자화전자(주) 연구소

(2000년 10월 24일 받음, 2000년 11월 22일 최종수정본 받음)

Axial pressing process를 이용하여 31RE-68TM-1B(RE : 희토류원소, TM : 3d천이금속) 조성을 갖는 소결자석을 제조함에 있어서 Casting process와 Lubricant 변화에 따른 잔류자속밀도 변화를 조사하였다. 출발합금 제조방법으로서 Strip casting process는 α -Fe 편석없이 미세하고, 균일한 microstructure를 얻기에 용이한 잇점이 있었으며, Jet mill 이후 균일한 입도의 분말을 얻을 수 있었다. 또한, Jet mill 전후에 적절한 분말 혹은 무수알콜과 같은 Lubricant를 첨가함으로써 잔류자속밀도를 향상시킬 수 있었다. 본 실험에서는 Strip casting 및 분말 Lubricant인 Zn-st(Zinc stearate)에 첨가에 의한 분말입도분포 개선효과와 무수알콜에 의한 배향을 향상효과를 접목하여 잔류자속밀도, 보자력 및 최대자기에너지가 각각 13.1 kG, 13.5 kOe 및 39.5 MGOe 인 경자기특성이 얻어졌다.

I. 서 론

1983년 Nd-Fe-B계 자석이 처음 소개된 이후 높은 경자기특성과 SmCo 자석에 비해 비교적 저렴한 가격으로 시장확대가 계속 증가하여, 이미 1999년도 세계시장에서 매출비중으로 기존의 Ferrite 자석과 비슷하게 최대의 판매량을 기록하고 있다[1]. 또한, 모터 설계/제조기술의 발달과 부품의 소형화, 고출력화의 추이에 따라 잔류자속밀도 향상에 대한 필요성과 연구가 지속적으로 진행되고 있는데 Nd-Fe-B계 소결자석에서 잔류자속밀도(Br)는 다음과 같이 변수들에 의하여 영향을 받게 된다[2].

$$B_r \propto M_s \cdot \Phi_v \cdot D/D_0 \cdot \phi$$

여기서, M_s : 포화자속밀도, Φ_v : 경자성상($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$)의 부피분율, D/D_0 : 상대밀도 및 ϕ : 자기배향을 이다. 따라서 잔류자속밀도를 최대화하여 이론적인 최대자기에너지에 근접하는 자석을 제조하기 위해서는, 우선, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 금속간 화합물이 최대로 존재하면서 연자성상인 α -Fe의 편석이 완전히 제거된 단결정분말을 얻어야 하며, 두번째로 제조된 합금을 균일하게 분쇄하여 입자들의 자기배향을 증대시키고 이론적인 소결밀도에 접근함으로써 잔류자속밀도를 극대화할 수 있다. 최근 발표된 연구결과를 보면 출발합금 제조시 기존의 Book mold casting 대신 Strip casting process를 이용함으로써 합금조직의 미세화, 균질화 및 이방화를 가능하게 하였고[3, 4], 분쇄된 분말을 CIP 또는 RIP process로 배향/성형함으로써 조직이방화의 극대화를 이루려는 시도가 진행되고 있다[5].

한편, Nd-Fe-B계 자석의 대표적인 활용 예인 VCM용 magnet, Pan cake motor용 coin type magnet 및 각종 Servo motor용 arc type magnet는 대부분 Axial type pressing에 의하여 제조하는데, 이와같은 공정에 의해서는 원형에 가까운 형상(near net shape)이 얻어지므로 소결후 복잡한 기계가공(slicing and drilling)이 불필요하며 단순한 표면연마(surface grinding)만을 요하는 경제적인 잇점이 있으나 성형과정에서 성형 및 자장방향이 평행을 이루게 되므로 분말의 배향율이 감소하는 문제점이 있어 현재 약 40 MGOe 까지의 자석이 제조되고 있다. 본 연구에서는 Nd-Fe-B계 소결자석 제조방법 중 가장 널리 응용되고 있는 Axial type pressing법을 이용하여 고배향을 갖는 고특성 Nd-Fe-B 자석을 제조하기 위하여 출발합금 제조방법 및 윤활제의 첨가에 따른 자기특성변화를 조사하였다.

II. 실험 방법

Chill mold casting 혹은 Strip casting method에 의하여 제조된 31RE-68TM-1B 조성의 합금잉곳트에 취성을 부여하기 위하여 먼저 수소압력 2 atm, 상온~200 °C 분위기에서 2~3시간 동안 수소처리를 실시한 후, 3000~10000 rpm의 분쇄조건에서 Jet Mill를 함으로써 3~5 μm 입자크기의 균일한 입도분포를 갖는 분말을 제작하였다. 제조된 분말은 배향율 향상을 위하여 성형전 무수알콜 등의 윤활제를 0.1~0.7 wt% 첨가하여 균일하게 blending 하였으며, Axial type press를 이용하여 자장성형을 하였다. 성형체는 잔공분위기에서 1000~1100 °C \times 2h 조건에서 소결하였고,

400 °C~600 °C의 범위에서 열처리함으로써 보자력의 변화를 관찰하였다. 소결체의 자기특성은 30 kOe의 pulse 자장으로 착자한 후, B-H loop tracer를 이용하여 측정하였으며, 성분분석, 입도분포측정, 미세구조해석은 각각 ICP(Inductive Coupled Plasma Spectrometer), Particle size analyser, SEM-EDS(Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 이용하여 조사하였다.

III. 실험 결과

앞서 언급한 바와 같이 Nd-Fe-B 소결자석의 잔류자속 밀도를 최대화하기 위한 중요한 조건 중 하나인 Nd₂Fe₁₄B 금속간 화합물이 최대로 존재하는 합금을 얻기 위하여 2 : 14 : 1 상의 화학양론적 조성(26.7Nd-72.3Fe-1.0B)에 접근하는 합금 잉곳트를 얻고자 하는 노력들이 시도되고 있다. 그러나 Nd-Fe-B 삼원계 상태를 보면 RE가 33 wt% 이하 합금조성에서는 용해 후 냉각과정에서 α-Fe + liquid zone을 통과하게 되므로[6] 이때 형성된 α-Fe 편석은 상온까지 안정상으로 존재하게 되고, 결과적으로 경자기특성을 저해하는 요인이 된다. 따라서, 본 연구에서는 31RE-68TM-1.0B 조성의 출발합금 제조시 α-Fe 편석없는 조직을 얻기 위하여 Strip casting 및 Chill mold casting으로 각각 잉곳트를 제조하여 합금제조방법에 따른 α-Fe 형성 여부와 Nd-rich phase의 분포를 조사하였으며, 그 결과는 Fig. 1과 같다. 그림에서 보는 바와 같이 Strip casting에 의하여 제조된 잉곳트 (a)는 주상인 2 : 14 : 1상의 폭이 약 10~20 μm 크기인 columnar structure를 형성하고 있고, Nd-rich phase가 결정립 주위에 균일하고 미세하게 분포하고 있으며 α-Fe 편석은 관찰되지 않고 있다. 반면에 Chill mold casted ingot (b)는 주상 결정립 및 Nd-rich상이 훨씬 크며, 표면으로부터 1~2 mm thickness 범위를 제외하고는 다량의 α-Fe가 편석되어 있음이 관찰되었다. 이와같이 합금제조시 형성된 α-Fe는 합금 분쇄시 분쇄능을 저해하며, 최종적인 소결체의 경자기특성을 감소시키는 요인이 된다. 따라서, 출발합금 제조시 α-Fe를 완전히 제거하고 미세하고 균일한 결정조직이 얻어지기 위해서는 Strip casting process를 적용하는 것이 바람직하다.

잉곳트의 분쇄능을 향상시키기 위하여 Strip casting 혹은 Chill mold casting process에 의하여 제조된 잉곳트는 분쇄전 수소처리를 수행하였다. Nd-Fe-B계 합금은 상온

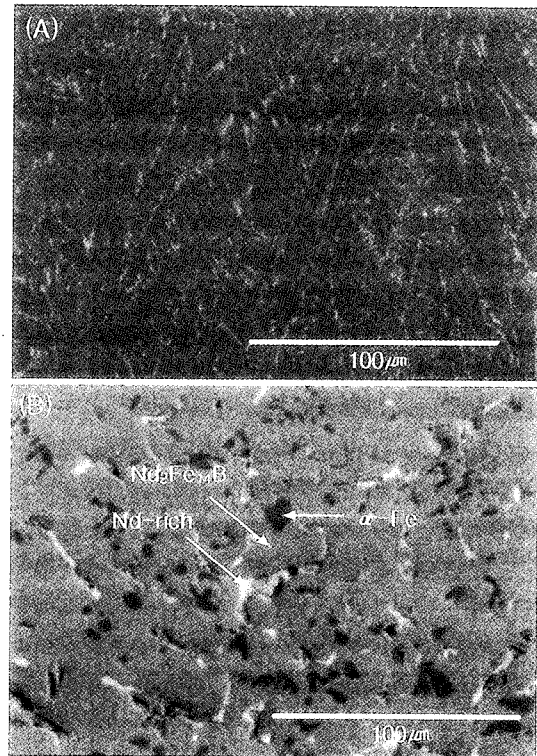


Fig. 1. Microstructures of (a) Strip cast and (b) Chill mold casted ingots.

에서도 수소를 쉽게 흡수하는 특성을 갖고 있으며, 수소분위기에서 Nd-rich phase는 주상인 2 : 14 : 1 보다 먼저 수소와 반응하여 수화물(NdH₃)을 형성하게 된다. 그리고 수소는 주상인 Nd₂Fe₁₄B phase로 확산해 들어가 격자의 팽창을 가져오게 된다. 이때 수반되는 두 상의 부피팽창에 의하여 결정립계 또는 결정립이 파괴되며 수소처리되지 않은 Ingot와 비교하면 분쇄능이 크게 향상되는 것으로 보고되고 있다[7]. 특히, Strip casting에 의하여 제조된 ingot의 경우는 급속응고에 의하여 주상의 결정립이 미세하게 형성되고 Nd-rich가 narrow하게 분포하는데, Nd-rich는 주상에 비하여 연성을 갖게 되므로 분말제조 전 수소처리에 의해 결정립계에 충분한 크랙을 형성하지 않는다면 분쇄시 입내파괴를 유발하여 하나의 분말이 다결정을 형성함으로써 배향성을 감소시킬 수가 있다. Fig. 2는 Strip casting과 Chill mold casting process에 의하여 제조된 잉곳트를 수소처리한 후 주사전자현미경으로 관찰한 미세구조사진이다. 수소처리는 수소압력 2 atm, 상온~200 °C 분위기에서 2~3시간 동안 실시함으로써 수소반응이 완전히 완료되었으며, 수소처리에 의하여 얻어진 잉곳

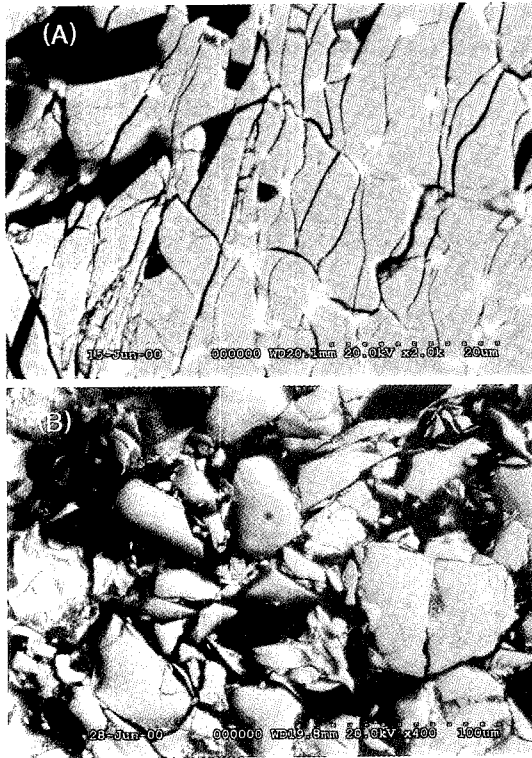


Fig. 2. Microstructures of (a) Strip cast and (b) Chill mold casted ingots after H₂ treatment.

트는 그림에서 볼 수 있듯이 (a) strip casted ingot는 약 10~20 μm 크기의 결정립 주위에 완전한 크랙이 형성하였고, 결정립 주위에 Nd-rich가 분포할 수 있다. (b) Chill mold casted ingot의 경우 수 μm~수십 μm의 결정립들로 불균일한 크랙을 형성하고 있음을 알 수 있다. 이와같은 결과는 앞서 Fig. 1에서 확인한 바와 같이 출발합금 제조시 일반적인 mold casting process에 의하여 얻어진 잉곳트는 주상과 Nd-rich가 조대하고 불균일한 분포를 하고 있음에 기인하는 것이다.

Fig. 3은 각각의 Casting process에 의하여 얻어진 잉곳트를 이용하여 6500 rpm의 분쇄조건으로 Jet mill을 수행할 때 Casting process 혹은 Lubricant 첨가량 유무에 따른 분말 입도분포의 변화를 나타내는 곡선이다. 전체적으로 동일한 분쇄조건(6500 rpm)에서 분쇄된 분말의 평균입경은 약 3.5 μm으로서 거의 동일한 크기를 나타내고 있으나, Chill mold casting에 비하여 Strip casting에 의하여 제조된 ingot는 매우 좁은 입도분포를 나타내고 있음을 알 수 있는데, 이는 Jet Mill전 수소처리에 의하여 약 10~20 μm의 미세한 크랙을 형성하고 있는 Strip casted ingot

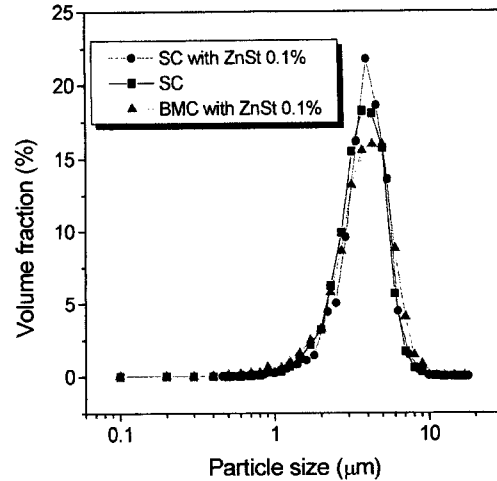


Fig. 3. Particle size distribution depending on casting method and lubricant effects.

의 경우 분쇄능이 양호하여 sub-micron 이하의 미분이 적게 생성되는 것에 기인한 것으로 판단된다. 또한, Jet mill 전 여러 가지 분말 혹은 액상의 Lubricants를 첨가함으로써 입도분포의 개선효과를 검토해본 결과, Zn-st가 분말과 분말사이에 윤활작용에 의하여 입도분포를 향상시키는데 효과적임을 알 수 있었다. 따라서, 여러 가지 Jet Mill 분쇄조건에 따른 분말입도분포 변화를 정리해 보면 Table I에서 볼 수 있듯이 Jet mill rpm, Casting process 및 Lubricant 등에 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 본 실험 조건에서는 Strip casting에 의하여 얻어진 flake를 이용하여 Zn-st를 약 0.1% 첨가한 후, 6500 rpm에서 Jet mill하여 얻어진 분말에서 가장 양호한 입도분포를 얻을 수 있었고, 이와 같은 분쇄조건에서 제조된 분말의 평균입경 및 표준편차는 각각 3.48 μm 및 1.42 μm가 얻어졌다.

Jet Mill에 의하여 제조된 미분말은 성형시 배향율을 향상시키기 위하여 먼저 무수알콜, Borate Easter, 톨루엔 등의 액상 윤활제를 0.1~0.7 wt% 범위까지 첨가하여 균일하

Table I. Particle size variation as a function of casting process and Jet mill conditions

Casting method	Strip casting				Chill mold casting
	4500	5500	6500	6500	6500
Jet Mill (rpm)	4500	5500	6500	6500	6500
Lubricant	×	×	×	○	○
Mean size	4.67	4.65	3.53	3.48	3.59
Mode size	6.17	5.37	4.14	3.95	4.22
Standard deviation	1.56	1.50	1.49	1.42	1.50

게 blending하였으며, Axial type press를 이용하여 자장 성형을 하였다. 이때, 성형체는 1.5 mm×1.5 mm×1.0 mm 크기의 block 형태로 만들어졌으며, 최적의 자장성형 조건을 얻기 위하여 성형압력, 인가자장, 자장인가시점, 충전밀도 등을 적절히 조절하였다. 성형체는 결정립의 성장 없이 치밀화가 이루어지는 조건을 얻기 위하여 진공분위기에서 1000~1100 °C×2 h 범위에서 소결한 후 상온까지 급랭함으로써 결정립성장 및 α-Fe 생성을 억제하였다. 소결온도가 증가함에 따라 소결치밀화가 진행되면서 잔류자속밀도가 증가하였으며, 1080 °C에서 밀도 = 7.55 g/cc로 포화를 이루었다. 그 이상의 소결온도에서는 밀도증가 없이 결정립성장으로 인하여 보자력이 저하되는 현상을 보였으므로, 본 실험에서는 1080 °C×2 h 조건에서 소결을 실시하였다. 소결 후 Nd-rich phase의 용융점(약 660 °C) 보다 낮은 온도인 400 °C~600 °C 범위에서 2시간 동안 열처리를 수행함으로써 주상과 Nd-rich간의 조성변화에 의한 보자력 향상을 얻을 수 있었다.

Fig. 4는 Strip casting에 의하여 제조된 분말을 이용하여 Jet mill 전·후에 Lubricant를 변화시키면서 얻어진 소결체의 자기특성의 변화를 나타낸 그림이다. 전체적으로 약 0.7 wt%까지의 Lubricant를 첨가하여도 보자력 저하는 거의 나타나지 않았으며, 사용되었던 액상 Lubricant 중에서는 무수알콜이 자장성형시 분말의 배향도를 향상시킴으로써 잔류자속밀도를 증가시키는데 가장 효과적인 것으로 확인되었다. 또한 수소처리된 ingot에 미량의 Zn-st를 혼합한 후 Jet mill한 경우 잔류자속밀도가 12.5 kG에서 12.8 kG로 향상됨을 볼 수 있는데, 이는 Fig. 3 및 Table

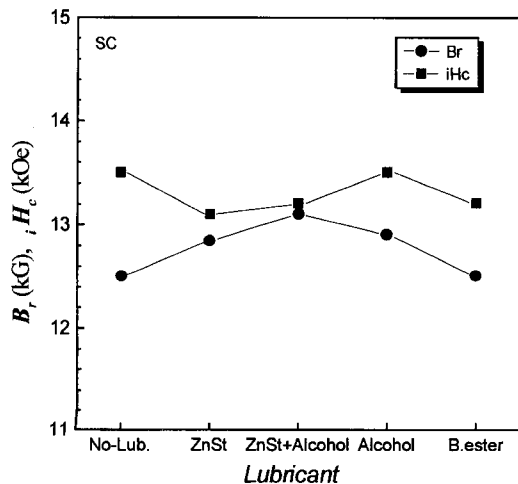


Fig. 4. Dependence of Br and iHc on lubricants.

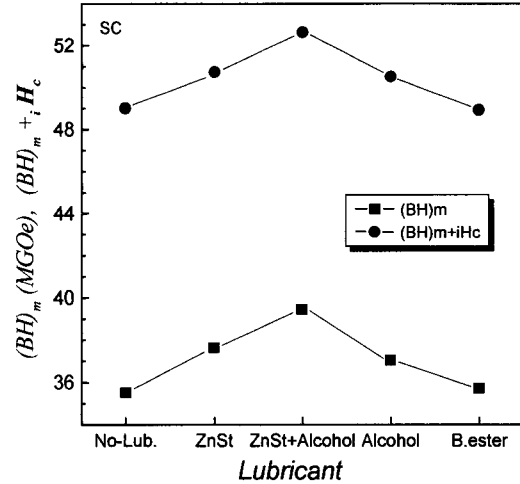


Fig. 5. Dependence of (BH)_{MAX} and (BH)_{MAX}+iH_c on lubricants.

1에서 알 수 있는 바와 같이 Zn-st 첨가에 의하여 분말의 입도분포가 개선된 것에 기인한 것으로 판단된다. 결과적으로 Zn-st에 의한 분말의 입도분포 개선효과와 무수알콜에 의한 자기배향을 향상효과를 접목하면 잔류자속밀도는 더욱 향상되어 13.1 kG의 Axial pressing process로는 우수한 잔류자속밀도를 얻을 수 있었다. 한편 Lubricant에 대한 최대자기에너지적의 변화를 살펴보면 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 잔류자속밀도와 유사한 경향으로 증가하여 최대자기 에너지적 및 최대자기에너지적+보자력 값이 각각 39.5 MGOe 및 52.8으로 최대치를 이루고 있다.

Table II는 Casting process 및 Lubricant의 효과에 따른 자기특성의 변화를 정리한 결과이다. 고특성 Nd-Fe-B 소결자석 제조를 위해서는 출발합금 제조시 Strip casting process가 잇점을 갖게 되는데, 이는 α-Fe 편석없고 미세하고, 균일한 결정조직을 얻기에 용이하고, 종전의 Chill mold casting에 비하여 Lubricant에 의한 배향성 향상효과가 크게 나타났다. 반면에, 본 실험의 수행결과 Fig. 6에서 보는 바와 같이 최대로 13.1 kG의 높은 잔류자속밀도가

Table II. Magnetic properties of 31RE-68TM-1B depending on casting process and lubricant addition

Process	M.P.	Br (kG)	iHc (kOe)	(BG) _{MAX} (MGOe)
Cill mold Casting	Lubrication (×)	12.1	12.8	32.8
	Lubrication (○)	12.4	12.5	35.0
Strip castion	Lubrication (×)	12.5	13.5	35.5
	Lubrication (○)	13.1	13.3	39.5

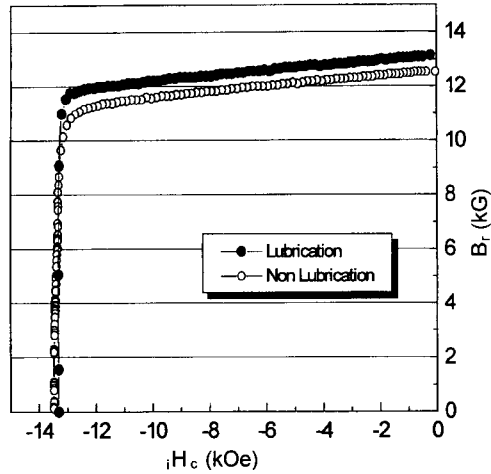


Fig. 6. Demagnetization curves of 31Re-68TM-1B depending on lubricant addition.

얻어졌으나 0.92의 비교적 낮은 각형비(loop squareness)로 인하여 이론적인 (BH)MAX = 42.9 MGOe에 약 3.4 MGOe 낮은 값을 나타내고 있으며, 향후 이에 대한 연구가 지속적으로 진행될 예정이다.

IV. 결 론

현재 가장 널리 응용되고 있는 Axial pressing process를 이용한 Nd-Fe-B계 소결자석 제조시 분말의 자기배향을 향상시키기 위해 Casting process와 Lubricant 효과를 조사해본 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 31RE-68TM-1B 조성의 출발합금 제조시 Strip casting process를 이용하여 α-Fe 편석없고 주상인 Nd₂Fe₁₄B

상과 Nd-rich상이 미세하고, 균일하게 분포하는 미세조직을 얻을 수 있었다.

2. Jet mill 전·후에 Zn-st와 같은 Lubricant를 첨가하는 경우, 분말과 분말사이에 윤활작용을 도모함으로써 보다 narrow한 입도분포가 얻어졌으며, 이와같은 입도분포의 개선은 잔류자속밀도를 증가시키는 효과가 있었다.

3. 성형전 무수알콜과 같은 적절한 Lubricant를 첨가하면 분말의 배향도를 향상시켜잔류자속밀도를 증가시킬 수 있었다.

4. 본 실험에서는 Strip casting 및 분말 Lubricant인 Zn-st에 첨가에 의한 분말입도분포 개선효과와 무수알콜에 의한 배향을 향상효과를 접목하여 잔류자속밀도, 보자력 및 최대자기에너지적이 각각 13.1 kG, 13.5 kOe 및 39.5 MGOe 인 값이 얻어졌다.

참 고 문 헌

- [1] Y. Luo, Proceeding of the 2nd International Symposium on Magnetic Industry conference, 1 (1999).
- [2] Y. Kaneko, K. Tokuhara and N. Ishigaki, Jpn. J. powder and powder metallurgy, **41**, 695(1994).
- [3] Y. Kaneko, Proceeding of the 16th workshop on rare earth magnets and their applications, **2**, 83(2000).
- [4] J. Bernardi, J. Fidler, M. Sagawa and Y. Hirose, J. Appl. Phys., **83**(11) (1998).
- [5] Y. Hirose, H. Hasegawa, S. Sasaki and M. Sagawa, Proceeding of the 15th workshop on Rare earth magnets and their applications, **1**, 77(1998).
- [6] M. Sagawa, S. Hirose, H. Yamamoto, S. Fujimori and Y. Matsuura, Jpn. J. Appl. Phys., **26**(6), 785(1987).
- [7] M. Sagawa, Y. Hirose, H. Hasegawa, U. Hosono and K. Nakajima, Proceeding of the 5th ICAM (1999).

A Study for Magnetic Orientation Enhancement in Nd-Fe-B Sintered Magnets

D. H. Kim, K. Y. Lim, H. J. Kim, J. H. Jo, E. S. Seo, A. S. Kim and S. M. Kim

Jahwa electronics Co., LTD

(Received 22 October 2000, in final form 22 November 2000)

Effects of casting processes and lubricant addition were studied to improve remanence of 31RE-68TM-1B based sintered magnet by using axial pressing process. Strip casting was effective to get the fine and homogeneous microstructure without α -Fe segregation. The strip cast flake resulted in narrower particle size distribution after jet milling with respect to the conventional cast ingot. During pressing step with a magnetic field, the particle alignment was increased by appropriate addition of liquid lubricant. In this study, it was revealed that narrow particle size distribution and appropriate addition of liquid lubricant were essential to improve the grain alignment and thus the remanence of Nd-Fe-B sintered magnet.