미세구조 제어를 통한 (Nd,Dy)-Fe-B 소결자석의 보자력 증가

김진우 · 김세훈 · 김영도*
한양대학교 신소재공학과

The Coercivity Enhancement of (Nd,Dy)-Fe-B Sintered Magnet by Microstructure Control

Jin Woo Kim, Se Hoon Kim and Young Do Kim*

Department of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received January 3, 2011; Revised January 19, 2011; Accepted January 28, 2011)

Abstract Sintered Nd-Fe-B magnets are widely used in many fields such as motors, generators, actuators, microwaves and so on due to their excellent magnetic properties. Many researchers have shown that the Nd-rich phase was essentially important for high magnet properties. In this study, we focused on controlling of the Nd-rich phase to enhance magnetic properties by the cyclic sintering process. Nd-Fe-B based sintered magnets were prepared by isothermal sintering and cyclic sintering processes. Magnetic properties and microstructure of the magnets were investigated. The coercivity was enhanced from 21.2 kOe to 23.27 kOe after 10 cycles of the sintering. The Nd-rich phase was effectively penetrated into the grain boundary between the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains by the cyclic sintering.

Keywords : Nd-Fe-B magnets, Nd-rich phase, Isothermal sintering, Cyclic sintering, Coupling effect

1. 서 론

Nd계 희토류 소결자석은 높은 자성 특성으로 인하여 가정 및 산업용의 소형, 고성능, 경량화 모터 부품에 많이 이용되고 있으며, 최근에는 자동차용 소형모터에 그 수요가 급격히 증가하고 있다[1]. 이중에서도 하이브리드/전기 자동차의 구동 모터로의 수요가 매우 클 것으로 예상된다. 현재 하이브리드/전기 자동차에는 약 2 kg 이상의 Nd계 소결자석이 필요하며[2], 그 수요는 급격히 더 증가할 것으로 판단된다.

이러한 Nd계 소결자석은 온도에 따른 성능저하가 빠르게 일어남으로 200°C 정도의 온도에서도 구동모터에 필요한 최소한의 보자력을 유지하기 위해서는 결정자기이방성이 큰 중희토류 원소의 첨가가 필수적이다. 하지만 최근에는 중희토류 자원의 희소성으로 인해 중희토류 원소 저감의 필요성이 대두되면서, 중희토류원소 첨가량을 최소화하면서 자성특성을 유

지할 수 있는 연구들이 활발히 진행 중이다.

특히, 미세구조적으로 Nd-rich상이 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 결정립의 경계면에 균일하게 분포되면, Nd-rich상이 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상 사이에서 교환 상호 작용(exchange coupling)을 억제하여 보자력을 향상시킬 수 있는 것으로 알려져 있다[3]. 그렇기 때문에 많은 연구자들이 Nd계 희토류 소결자석에서 Nd-rich상의 미세구조를 제어하는 연구를 진행하고 있다[1, 4]. 이러한 연구들은 대부분 Al, Cu, Ga, Nb 등의 불순물 원소를 소량 첨가하여 Nd-rich상의 고른 분포를 유도하고자 하고 있으나[2, 3, 5], 이러한 원소를 첨가할 때에는 밀도 향상을 위한 치밀화 공정 이외에 최소 2단계의 열처리 공정이 반드시 수반되어야 하기 때문에 공정이 복잡해지게 되고 불순물의 첨가로 인해 그 자기적 특성 또한 감소하게 되는 단점이 있다.

이에 본 연구에서는 Nd계 희토류 소결자석을 제조함에 있어 Nd-rich상의 분포를 제어하기 위하여 Nd-

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-2220-0408; E-mail : ydkim1@hanyang.ac.kr]

rich의 액상 온도 영역에서 승온과 냉각을 반복함으로써 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상의 열팽창과 수축을 통해 액상의 분포를 제어하는 새로운 소결공정을 적용하였으며, 그로 인한 Nd-rich 미세구조의 변화가 자성특성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 $\text{Nd}_{13}\text{Dy}_2\text{Fe}_{76.2}\text{TM}_{2.8}\text{B}_6$ (TM=Co, Cu, Al, Nb; at.%) 조성의 스트립 캐스트 합금을 젯밀링을 통하여 최종적으로 평균 5 μm 의 입자 크기를 갖는 분말로 제조하였다. 이렇게 제조된 분말은 직교형 자장프레스를 이용하여 20 kOe의 자장을 인가하여 성형을 실시하였다. 성형체는 1.2×10^{-6} torr 이하의 진공 분위기를 유지한 상태에서 소결을 실시하였으며, 미세구조의 개선을 위해 고안된 소결법인 cyclic 소결과 비교 시편을 제조하기 위해 등온소결을 각각 진행하였다. 그림 1의 소결 공정을 온도와 시간에 따른 프로파일로 나타낸 바와 같이 cyclic 소결은 950°C와 1050°C의 온도구간 사이에서 1회 승온과 1회 냉각을 한 사이클로하여 2~10 사이클을 실시하였고, 등온소결은 1050°C에서 4시간 유지하여 진밀도를 가지는 시편을 제조하였다. 이때 두 소결공정 모두 승온 및 냉각속도를 10°C/min로 고정하였다. 분말 및 소결 시편의 상분석 및 미세조직 관찰은 X선 회절분석기(X-ray diffraction meter; XRD)와 주사전자현미경(Scanning electron microscopy; SEM)을 이용하였으며, 소결시편의 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였고, 결정립 크기를 측정하기 위하여 시편을 연마한 후 단면을 관찰하여 이미지 분석

Fig. 1. Schematic heating schedules of isothermal and cyclic sintering processes.

을 실시하였다. 또한 Nd-rich 상이 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상간의 계면으로 침투한 정도를 확인하기 위해 계면접합에 존재하는 Nd-rich 상의 이면각(Dihedral angle)을 측정하였으며, B-H loop tracer를 이용해 상온에서의 자성특성을 평가하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 본 연구에서 사용된 Nd-Fe-B 분말의 SEM 이미지를 나타내었다. 입도분석 결과 분말의 평균입도는 약 5 μm 이고 1~10 μm 의 입도분포를 가지는 것으로 확인되었다. 일반적으로 Nd-Fe-B 분말은 스트립 캐스팅 후 젯밀링을 통해 제조되는데 이러한 방법으로 제조된 분말의 형태가 그림 2에 삽입한 모식도와 같이 Nd의 함량이 큰 미세한 Nd-rich가 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 분말의 표면에 붙어 있는 구조를 가지기 때문이다. 이러한 형태를 가지는 Nd-Fe-B 분말은 액상소결 시, 액상인 Nd-rich가 주상인 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상의 계면을 따라 자유롭게 이동할 수 있기 때문에 소결 시 액상유동에 의한 치밀화를 유도할 수 있고[2, 6] 최종적으로 Nd-rich가 주상을 둘러싸고 있는 미세구조를 얻을 수 있다[7].

그림 3는 등온소결과 cyclic 소결공정을 통해 제조된 시편의 SEM(BSE) 이미지로서, 사진에서 보이는 하얀 부분은 Nd-rich상, 검은 부분은 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상을 나타낸다. SEM 관찰 결과 삼중점에 존재하는 Nd-rich상의 형상이 등온소결 공정 보다 cyclic 소결공정 시, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 간의 결정립계를 따라 균일하게 형성된

Fig. 2. SEM image and illustration of ideally jet-milled Nd-Fe-B powder.

Fig. 3. BSE images of Nd-Fe-B magnets fabricated by (a) isothermal sintering and (b)-(d) cyclic sintering: (b) 2 cycles, (c) 6 cycles, and (d) 10 cycles.

Fig. 4. Dihedral angles between $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains in the magnets sintered by isothermal and cyclic sintering processes.

것을 확인할 수 있다. 이러한 미세구조의 변화는 cyclic 소결 시 승온과 냉각을 반복하는 과정에서 열 팽창과 수축으로 인해 액상인 Nd-rich가 압축과 인장 응력을 받게 되는데 이로 인해 Nd-rich가 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 결정립 계면 사이를 보다 쉽게 침투할 수 있기 때문인 것으로 판단된다[8, 9].

이러한 미세구조의 변화를 분석하기 위하여

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 결정립 사이의 이면각[10]을 측정하여 그림 4에 나타내었다. 이면각 측정은 이미지 분석을 통해 그림 4에 삽입된 모식도와 같이 이웃한 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 결정립이 이루는 각을 측정하여 이루어졌으며, 최소 150개의 이면각을 측정하여 평균을 계산하였다. 등온 소결로 제조된 소결체의 경우 평균 95°의 이면각을 나타내는데 반해 cyclic 소결공정을 적용하였을 경우 평균 52°의 이면각을 가지는 것으로 나타나, 약 43° 감소된 이면각을 가지는 것으로 확인되었다. 일반적으로 이면각은 두 입자 사이의 교차점(junction)에서의 각(θ)을 말하며 물질간의 계면에너지에 의해서만 결정되는 물질간의 고유한 값으로 표면 에너지의 균형에 의하여 결정된다[11]. 하지만, 앞서 언급한 바와 같이 승온과 냉각의 반복적인 cyclic 소결공정 시 생기는 이면각의 변화는 Nd-rich 상이 온도변화에 따른 반복적인 팽창과 수축으로 인해 발생하는 응력을 구동력으로 Nd-rich가 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 결정립계로 강제 이동한 결과로 판단된다. 승온과정 시, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상의 열 팽창에 의하여 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 결정립계 및 삼중점에 압축 응력이 작용하게 되기 때문에 주로 삼중점에 액상으로 존재하는 Nd-rich상이 이러한 압력과 모세관력에

Fig. 5. Changes in grain size and relative density of Nd-Fe-B magnets fabricated by isothermal sintering and cyclic sintering with various cycles.

의하여 [2] $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 결정립 사이로 이동하게 된다. 이렇게 결정립 사이를 침투한 Nd-rich상은 냉각과정에서 시편 전체의 수축으로 인하여 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상간의 계면으로 이동하는 추가 구동력을 받을 수 있을 것으로 판단된다.

그림 5는 소결공정에 따른 결정립 크기 및 상대밀도 측정 결과이다. 밀도 측정결과 cyclic 소결공정에서 950°C와 1050°C 두 온도 구간에서의 승온과 냉각을 반복하는 횟수가 증가 할수록 밀도가 증가하였으며 이미지 분석을 통하여 결정립 크기를 측정한 결과 결정립 크기 역시 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 cyclic 소결 공정의 반복횟수가 증가함에 따라 전체 소결시간이(2-cycle: 40 min, 6-cycle: 120 min, 10-cycle: 200 min) 길어지고, 승온과 냉각 과정의 반복으로 인해 치밀화가 가속되었기 때문으로 판단된다. Cyclic 소결 공정은 등온소결의 총 소결시간 240 min에 비해 짧은 소결시간을 가지고 있기 때문에 짧은 시간에 진밀도를 가지는 Nd-Fe-B 소결자석의 제조가 가능하다. 하지만, 10회 이상의 cyclic 소결 공정을 진행할 경우는 진밀도 이후의 열팽창과 수축으로 인하여 결정립간에 직접적으로 응력이 인가되어 결정립 표면에 미세크랙이 발생하게 된다. 이러한 미세크랙은 Nd-rich 미세구조 변화를 통한 자성특성 증가보다 결정립 표면 결함으로 인해 역자구가 생성되는 자성특성 감소요인으로 작용을 하게 됨으로 적합하지 않다. 등온소결 공정과 10회의 cyclic 소결공정은 유사한 밀도와 결정립 크기를 나타내고 있지만, 결론적으로 cyclic 소결공정에서는 밀

Fig. 6. XRD patterns of Nd-Fe-B magnets fabricated by isothermal sintering and cyclic sintering.

도와 결정립 크기의 변화보다 액상인 Nd-rich의 분포 차이가 확연히 나타나는 것을 확인할 수 있다.

그림 6는 소결공정에 따른 소결체의 XRD 분석 결과이다. Nd-Fe-B 분말의 경우 직교형 자장성형법을 통해 제조한 성형체의 이방화율은 95% 정도로 알려져 있다. 이후 소결 시 치밀화에 의한 부피 수축과 결정립 성장을 동반하게 되고 이 과정 중 배향 틀어짐이 발생할 가능성이 존재한다. 승온과 냉각을 반복적으로 진행하는 cyclic 소결공정의 경우에는 액상의 유동도가 크고 액상인 Nd-rich와 주상인 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 의 열팽창과 수축이 반복적으로 일어나기 때문에 결정립의 배향성이 흐트러질 수도 있다. 결정립의 배향성이 흐트러지게 되면 자성특성 저하의 결과를 나타낼 수 있기 때문에 소결체의 XRD 분석을 통하여 이방화율을 계산하였다. XRD 결과에서 Cu Kα 배경을 제거한 후 등방성 Nd-Fe-B 시편에서 나타나는 주 피크인 (410)면에 대한 이방성 시편의 주 피크인 (006)면의 피크 강도 비를 계산하면 미세조직의 이방화 정도를 정량화할 수 있으며 [12], 이 방법으로 계산한 cyclic 소결공정 시편의 이방화율은 약 93%로서 등온소결공정 시편의 이방화율 93.5%와 비교하여 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

표 1은 등온소결 시편과 cyclic 소결공정의 자성특성을 B-H loop tracer를 이용하여 측정한 결과이다. cyclic 소결공정을 통해 제조된 소결체의 보자력이 등온 소결된 것보다 높은 값을 나타내었다. Nd-Fe-B 소결자석과 같은 핵생성형(Nucleation type magnet)

Table 1. Magnetic properties of Nd-Fe-B sintered magnets fabricated at various sintering conditions

Sintering process		H_c (kOe)	B_r (T)	$(BH)_{max}$ (MGOe)	ρ (g/cm ³)
Isothermal sintering	1050°C/4h	21.23	1.22	36.3	7.54
	950°C /1050°C (2Cycle)	24.12	1.15	32.1	7.14
Cyclic sintering	950°C /1050°C (6Cycle)	23.86	1.17	33.8	7.30
	950°C /1050°C (10Cycle)	23.27	1.22	36.4	7.54

Fig. 7. Demagnetization curves of Nd-Fe-B magnets fabricated by isothermal sintering and cyclic sintering.

보자력 기구를 가지는 재료는 일반적으로보자력기구에 영향을 미치는 원인으로 재료 내 기공 또는 계면결함, 결정립 크기 등이 있으나, cyclic 소결공정의 경우 Nd-rich가 주상인 $Nd_2Fe_{14}B$ 결정립 주변으로 고르게 분포되면서 $Nd_2Fe_{14}B$ 결정립들이 직접 인접하는 것을 줄여주는 역할을 하여 주상인 $Nd_2Fe_{14}B$ 상이 고립되어 강자성상 사이에 자기교환 결합을[3] 억제하는 효과와 함께 소결 중 Nd-rich 액상의 이동을 통해 $Nd_2Fe_{14}B$ 상 표면의 결함을 제거 또는 완화시켜 역자구의 형성이 억제됨으로써 등온소결 때보다보자력이 높게 나타난 것으로 판단된다. Cyclic 소결공정의 경우 반복횟수가 증가할수록보자력 값이 다소 감소하는 경향을 가지는데 이러한 경향은 반복횟수가 증가할수록 결정립 크기가 증가하면서보자력 감소의 원인으로 작용한 것으로 보인다[13]. 이에 반해, 잔류 자속밀도는 반복횟수가 증가할수록 소결을 통한 치밀화가 이루어져 밀도가 높아지기 때문에 증가하는 경향을 보인다.

그림 7은 등온소결 시편과 10 cycle의 cyclic 소결공정 시편의 자기이력을 비교한 그래프이다. Cyclic

소결 후에는 잔류자속밀도는 등온소결 시와 같은 1.2 T를 나타내었으나보자력은 21.23 kOe에서 23.27 kOe로 약 2 kOe 증가하였다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 cyclic 소결공정 중 액상의 이동을 통하여 결정립계에 Nd-rich가 균일하게 분포함으로써 인접한 $Nd_2Fe_{14}B$ 상간의 자기교환 결합 작용이 억제되고 $Nd_2Fe_{14}B$ 상 표면의 결함이 제거되었기 때문에 판단된다[14].

4. 결 론

10 cycle의 cyclic 소결공정을 통하여 Nd-rich상이 $Nd_2Fe_{14}B$ 상 주위를 고르게 분포된 진밀도의 (Nd,Dy)-Fe-B 소결자석을 성공적으로 제조하였다. 이러한 Nd-rich상의 분포 변화는 cyclic 소결공정에서 승온과 냉각의 반복적인 온도변화에 의한 열팽창과 수축을 통해 나타난 것으로, 계면에서의 역자구 생성 요인을 감소시키는 역할을 하여 23.27 kOe의 고보자력을 얻을 수 있었다. 이는 등온소결공정에 비해보자력이 약 2 kOe 정도 증가한 결과로서 반복적인 승온과 냉각공정을 도입한 cyclic 소결공정은 적절한 횟수의 사이클 구간을 설정함으로써 Nd-rich의 미세구조 제어를 통하여보자력 값을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 2010년도 지식경제부 지원의 소재원천 기술개발사업에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Z. Li, Y.-Q. He, C.-H. Li, B.-P. Hu and Z.-X. Wang:

- J. Magn. Magn. Mater., **293** (2005) 754.
- [2] B. E. Davies, R. S. Mottram and I. R. Harris: Mater. Chem. Phys., **67** (2001) 272.
- [3] C. H. de Groot, K. H. J. Buschow and F. R. de Boer: J. Appl. Phys., **83** (1998) 388.
- [4] Y. Shinba, T. J. Konno, K. Ishikawa and K. Hiraga: J. Appl. Phys., **97** (2005) 053504.
- [5] M. Yan, X. Cui, L. Yu and T. Ma: J. Mater. Sci. Technol., **25** (2009) 629.
- [6] M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto and Y. Matsuura: IEEE Trans. Magn., **20** (1984) 1584.
- [7] S. H. Kim, J. W. Kim and Y. D. Kim: J. Kor. Powder Metall. Inst., **17** (2010) 154 (*Korean*).
- [8] H.-S. Song, J.-W. No, W.-H. Baek, S.-J. L. Kang and B.-S. Chun: Metall. Mater. Trans. A., **28** (1997) 485.
- [9] S. J. Kang: Sintering, Densification, Grain Growth and Microstructure, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford (2005) 197.
- [10] L. Xianglian and Z. Shouzeng: J. Rare Earths., **25** (2007) 329.
- [11] J. R. Rice and T.-J. Chuang: J. Am. Ceram. Soc., **64** (1981) 46.
- [12] S. H. Kim, H. S. Kim, D. H. Kim and Y. D. Kim: J. Kor. Powder Metall. Inst., **15** (2008) 471 (*Korean*).
- [13] Cullity: Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley, London, (1972).
- [14] A. Li, W. Li, S. Dong and X. Li: J. Magn. Magn. Mater., **265** (2003) 331.