

## 통전가압법으로 제조한 이방성 NdFeB 영구자석의 자기특성에 미치는 첨가제의 영향

김형태 · 조성호 · 김윤배  
한국표준과학연구원, 대전, 305-600

김학신\*  
전북대학교 공과대학 신소재공학부, 전북, 561-756

(2002년 4월 22일 받음, 2002년 6월 15일 최종수정본 받음)

소량의 Zn 및 Sn 분말을 급냉응고된 NdFeB 자성합금 분말에 첨가한 후 CA-press 공정에 의해 등방성 자석을 제조하고, 제조된 등방성 자석을 CA-deformation 공정에 의해 소성변형시켜 이방성 자석을 제조하였다. 원료분말만을 밀링하여 사용한 경우, 밀링시간에 관계없이 잔류자화값은 일정하였으며, 보자력은 초기원료 분말을 그대로 사용하는 경우에 비하여 감소하였다. 이에 반해 소량의 Zn 및 Sn 분말을 첨가하고 불밀링에 의하여 혼합한 분말로부터 제조된 등방성 자석 및 이방성 자석의 보자력은 첨가 원소가 없는 경우의 시편보다 증가하였으며, 0.3 wt.% Zn 및 Sn이 첨가된 이방성 자석에서는 보자력이 5 kOe 정도 증가하였다.

주제어 : 통전가압, NdFeB 자석, 집합조직, 이방성

### I. 서 론

급냉응고법으로 제조된 NdFeB 리본 합금은 수십 나노크기의  $Nd_2Fe_{14}B$  강자성상으로 이루어져 있기 때문에[1] 고성능의 자기 특성을 가지나, 기본적으로는 등방성이다. 그러나 이 합금분말을 hot-press 후 die-upset을 통하여 소성변형을 시키면 이방성이 부여되면서 잔류자화값이 상승하는 반면 보자력은 저하된다[2,3]. 특히 hot-press시 형성되는 조대한 입자들은 die-upset시 시편에 가해지는 응력에 민감하게 반응하지 못하여 불규칙한 망위 분포를 그대로 유지하게 되어, 잔류자화를 저하시키는 요인으로 작용한다. 그러므로 등방성 자석 제조시, 미세한 입자들이 균일하게 분포되어 있는 조직을 형성시키는 것이 우수한 이방성 자석을 제조할 수 있는 선결조건이다.

한편 소성변형과정에서  $Nd_2Fe_{14}B$  c-축이 프레스 응력축에 평행하게 정렬되면서  $Nd_2Fe_{14}B$  결정들이 a-축으로 성장하기 때문에 잔류자화 특성이 상승하는 반면, 보자력은 감소하게 된다. 따라서 보자력을 향상시키기 위한 방법의 일환으로 급냉응고 전의 모합금 제조 단계시, 또는 hot-press 전단계에서 급냉응고시킨 NdFeB 합금분말에 소량의 원소를 첨가하는 연구가 진행되어 오고 있다. 특히 Fuerst[4,5] 등이 급냉응고법으로 제조된 NdFeB 합금분말에 소량의 금속 원소를 첨가하는 방법을 통하여 die-upset 자석의 보자력을 향상시킨 후, 이와 관련된 많은 연구가 진행되었다. 이와 같이 급냉응고된

분말에 혼합된 원소는 입계에 존재하는 Nd-rich상을 확산 경로로 하여 주로 입계에 확산 분포할 것으로 추측되는 반면, 모합금 주조시 첨가된 원소들은  $Nd_2Fe_{14}B$  기지상에도 분포되어 있는 것으로 알려져 있다[6].

본 연구에서는 CAPA(Current-Applied Pressure-Assisted) 공정[7]에 의해 제조된 NdFeB 자석의 자기적 성질을 향상시키기 위하여, 급냉응고된 NdFeB 분말에 저융점 금속인 Zn 및 Sn을 첨가한 후, 첨가된 원소들이 등방성 및 이방성 자석의 자기적 특성에 미치는 영향을 조사 및 분석하였다.

### II. 실험방법

원료분말로 미국의 Magnequench사에서 제조된 NdFeB 합금분말(MQPA) 및 MQPA 분말에 소량의 금속원소를 첨가한 혼합분말을 사용하였다. MQPA 분말의 자기적 특성은 잔류자속밀도 7.6 kG, 고유보자력 16 kOe. 최대자기에너지적 12 MGOe였으며, 평균입도는 420  $\mu m$ 였다. 첨가제로는 1 wt.% 이하의 Zn(Fulka) 및 Sn(Aldrich, 5.8  $\mu m$ , 99.9%) 순금속 분말을 사용하였으며, 행성볼밀에서 150 rpm 속도로 각각 5, 10 및 20분간 기계적으로 혼합한 후, 대기중에서 건조시켜 원료분말로 사용하였다. 볼밀에 사용된 용기와 볼의 재질은 SUS 304 stainless steel로 직경 10 mm 구형 볼 50개를 사용하였으며, 에틸알콜을 용매로 사용하였다.

2000 A 및 70 MPa의 조건에서 CA-press에 의해 최종적으로 20 mm( $\Phi$ ) $\times$ 8 mm(l) 크기를 갖는 등방성 NdFeB 자석을 제조하였다. 제조된 등방성 자석의 1/4 조각을 전구체로 하여

\*Tel: (02)270-2290, E-mail: kimbs@moak.chonbuk.ac.kr

CA-deformation 공정에 의해 약 2.5~3 mm 두께를 가진 이방성 자석을 제조하였다. 자세한 실험과정은 기 발표된 논문에서 기술되어 있으며[7,8], 본 실험에서는 전류를 0인 상태에서 시료에 압력을 가한 후, 전류를 서서히 증가시키는 방법으로 시편을 제조하였다.

제조된 시편의 자기적 특성(잔류자화(B<sub>r</sub>), 보자력(iH<sub>c</sub>) 및 최대자기에너지적((BH)<sub>max</sub>)은 펄스자석(LDJ, 3000-6 18 kJ)에서 최대 95 kOe 자장으로 착자한 후, B-H loop analyzer를 이용하여 최대 20 kOe 자장에서 4πM-H 자기이력곡선을 측정하여 구하였다. X-선 회절분석기(일본, Rigaku)를 이용하여 결정상 분포 및 변화를 조사하였고, 사용된 X-선은 Ni filtered CuK<sub>α</sub>(0.154 nm)였다.

### III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 밀폐된 용기에서 핸드밀링에 의해 Zn를 혼합한 분말로부터 제조된 등방성 자석의 Zn 첨가량에 따른 밀도 및 자기적 특성의 변화를 나타낸 것이다. 첨가량이 증가할수록 B<sub>r</sub>는 계속적으로 감소하고 있는 반면, iH<sub>c</sub>은 증가하여 0.4 wt.%에서 최대값을 나타낸 후에 감소하기 시작하여 1 wt.%

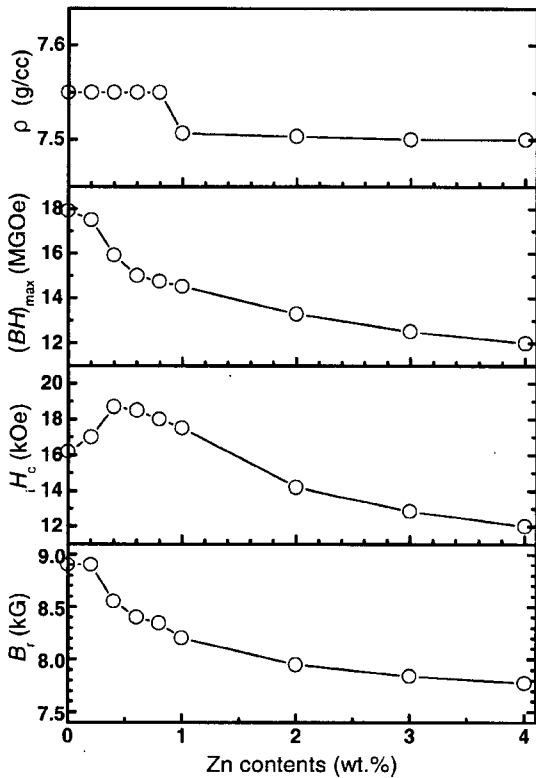


Fig. 1. Magnetic properties and density of CA-pressed isotropic magnets obtained from mixed powders of MQPA and Zn powders by hand milling.

이상 첨가시 첨가제가 없는 경우보다 낮은 값으로 감소하였다. 또한 첨가량이 1 wt.% 이하에서의 밀도는 변화가 거의 없으나, 첨가량이 증가함에 따라 약간 감소하고 있음을 알 수 있다. 결과적으로 0.2 wt.% Zn 첨가에 의해 잔류자화의 감소 없이 1 kOe 정도 보자력이 상승하는 반면, 0.4 wt.% Zn 첨가시에는 잔류자화가 0.3 kG 감소하는 데 비해 보자력은 3 kOe 정도 상승하는 효과를 나타냈다. 그러므로 첨가 원소에 의한 자기특성의 향상을 고려할 때 첨가원소의 최대량은 1 wt.% 미만으로 하는 것이 바람직하다고 사료된다. 한편 제조된 시편에 미세한 균열이 발생하여 착자하는 도중에 벽개면을 따라 취성파괴를 일으키는 현상이 관찰되었다. 이와 같은 현상은 Zn 분말이 MQPA 분말에 균일하게 혼합되지 못하고 시편의 일부분에 편중되어 분포하고 있기 때문인 것으로 판단되었으며, 이 후 행성볼밀을 사용하여 첨가제를 혼합한 경우에는 최종적으로 제조되는 등방성 NdFeB 자석 시편의 파단현상을 방지할 수 있었다.

Fig. 2는 MQPA 분말 및 0.3 wt.% Sn을 첨가한 분말을 각각 5분, 10분, 20분 밀링한 분말로부터 제조된 등방성 자석의 자기적 특성 및 밀도를 나타낸 것이다. Sn이 첨가되지

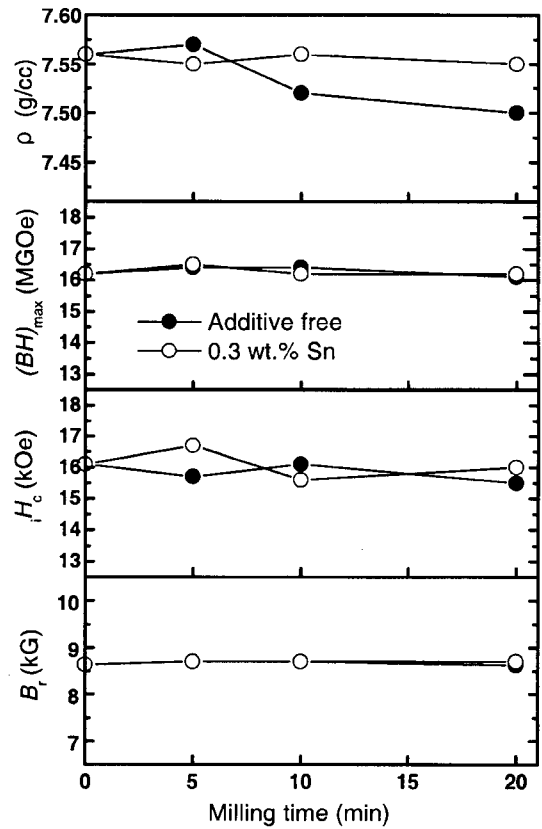


Fig. 2. Magnetic properties and density of CA-pressed isotropic magnets obtained from MQPA powders only and mixed powders of 0.3 wt.% Sn and MQPA by ball milling.

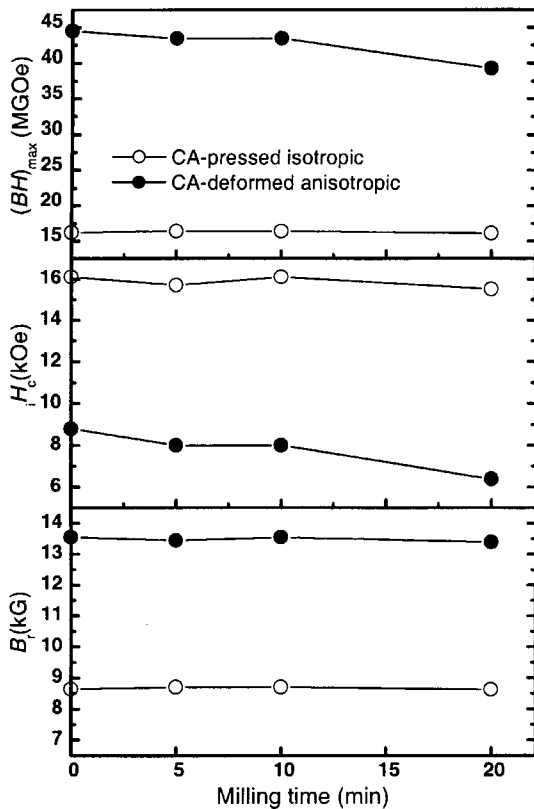


Fig. 3. Magnetic properties of CA-pressed Zn containing isotropic magnets and subsequently CA-deformed anisotropic magnets as a function of milling time.

얇은 시편의 밀도는 밀링시간이 증가함에 따라 감소하나, Sn이 첨가된 경우는 20분간 밀링한 경우에도 거의 일정하였다. 이는 첨가된 Sn의 밀도가 원료분말의 밀도보다 높은 것에서 기인된 결과로 사료되며, 또한 각 시편의 경우 밀링과정을 거치면서도 원료분말의 자기특성이 그대로 유지되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3은 밀링한 MQPA 분말로부터 제조된 등방성 자석을 소성변형시켜 제조한 이방성 자석의 밀링시간에 따른 자기적 특성 변화를 나타낸 것이다. 모든 경우에 있어서 등방성 자석의  $B_r$ 보다 50% 이상 증가한 13 kG 이상의 잔류자화 값을 보이고 있다. 또한 밀링시간이 증가함에 따라  $B_r$ 의 변화는 거의 일정하나, 보자력은 계속적으로 감소하여 20분 밀링한 경우에는 30% 정도 감소하였다. 이와 같은 보자력의 감소로 인하여  $(BH)_{max}$  또한 낮은 값을 나타내고 있으며, 이것은 등방성 자석에서는 밀링시간에 관계없이 보자력이 거의 같은 것과 비교해보면 첨가제를 혼합하기 위한 밀링시간이 최종적으로 제조되는 이방성 자석의 보자력에 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 따라서 등방성 자석을 제조하는 과정에서 균일한 미세조직을 형성시키는 것도 중요하지만, 밀링조건을 적정화시키는 연구가 더 진행되어야 할 것으로 사료된다.

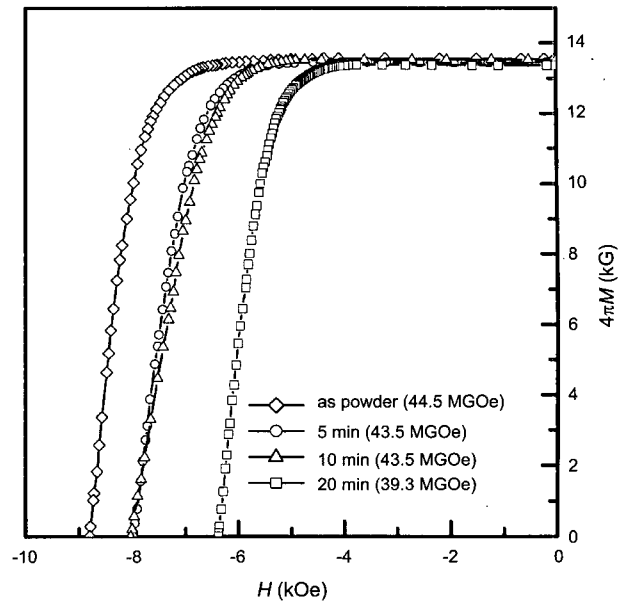


Fig. 4. The change of demagnetization curves of CA-deformed anisotropic magnets obtained from MQPA powders according to milling time.

Fig. 4는 Fig. 3에 나타난 이방성 시편의 자기소거곡선을 나타낸 것이다. 모든 시편의  $B_r$ 이 거의 같은 값을 나타내고 있는 것으로 보아 밀링효과가  $B_r$  변화에는 크게 영향을 끼치지 못한 것으로 판단된다. 그러나 밀링시간이 증가할수록 초기에 가해졌던 자장의 반대 방향으로 자장이 증가함에 따라 상대적으로 작은 자장에서 역자화가 이루어져 보자력이 감소하고 있는 반면 각형성은 그대로 유지하고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 MQPA 분말에 Zn 및 Sn 등을 각각 0.3, 0.5, 0.8 및 1.0 wt.% 첨가하여 20분간 밀링한 분말로부터 CA-press에 의해 제조된 등방성 자석의 자기적 특성 변화를 나타낸 것이다. Zn가 첨가된 시편의 경우,  $B_r$ 는 약간 상승하고  $(BH)_{max}$  또한 증가하는 경향을 보이고 있다. 보자력의 경우, Zn가 첨가된 경우 다소 증가하고 있으며, 0.5 wt.% Zn 첨가 시 최대 약 1.5 kOe의 증가를 가져왔다. 그러나 1 wt.% 이상 첨가시에는 오히려 첨가 원소가 없는 시편보다 감소하고 있으며, Sn이 첨가된 경우는 더욱 큰 폭으로 보자력이 감소하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 핸드밀링에 의하여 1 wt.% 이상 Zn가 첨가된 시편의 경우 보자력이 감소하는 것과 유사하다. 따라서 첨가 원소의 양이 1 wt.% 미만일 경우에만 보자력을 증가시키는데 효과가 있는 것으로 사료된다.

Fig. 6은 Fig. 5에 나타난 등방성 자석을 소성변형시켜 제조한 이방성 NdFeB 자석의 자기특성 변화를 나타낸 것이다. 전반적으로 첨가 원소의 양이 증가할수록  $B_r$ 는 다소 감소하고 있으나, 보자력의 경우는 첨가원소가 0.3~0.8 wt.% 첨가시

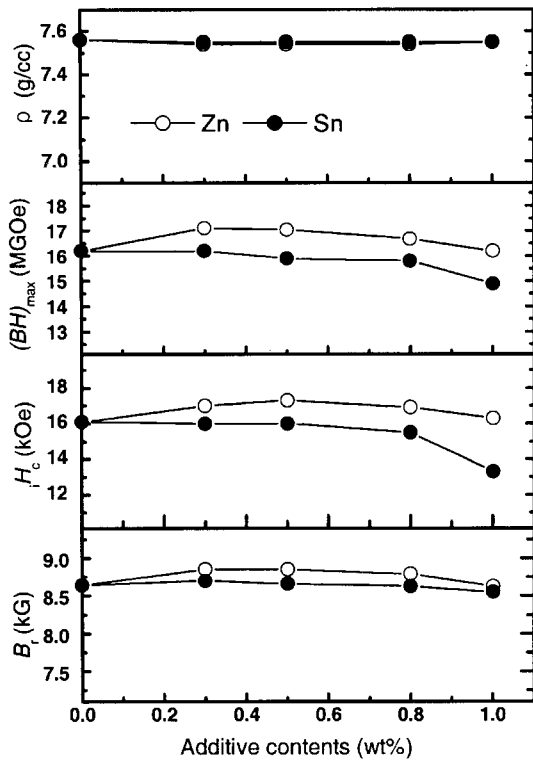


Fig. 5. Magnetic properties and density of CA-pressed isotropic magnets treated with Zn and Sn as a function of additive contents.

60~80% 정도 증가한다. 이와 같이  $B_r$ 의 감소에도 불구하고 보자력의 증가로 인하여  $(BH)_{max}$  값이 증가하고 있음을 알 수 있다. 첨가원소에 의한 등방성 및 이방성 자석의 보자력 증가는 첨가물이 입계에 분포하여 Nd-rich 등의 이차상이 에너지적으로 안정화되기 때문인 것으로 추측된다[4,5]. 일반적으로  $(BH)_{max}$ 의 증가는  $H_c$  보다  $B_r$  증가에서 기인한다. 그러나 소성변형 과정에서 수반되는 보자력 저하로 인하여  $(BH)_{max}$ 가 감소할 수 있다. 따라서  $B_r$ 이 일정하게 유지될 때, 첨가 원소의 효과로 인하여 보자력을 증가시킬 수 있다면 고에너지적을 가지는 영구자석을 제조할 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 7은 0.3 wt.% Sn 및 Zn가 첨가된 시편과 첨가체가 포함되어 있지 않은 시편의 자기소거곡선을 비교하여 나타낸 것이다. 첨가체가 포함된 시편의 경우, 각형성 변화없이 보자력이 80% 정도 증가하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 8은 이방성 자석의 프레스 방향에 수직인 면에서 얻은 XRD 회절 분석 결과를 나타낸 것으로  $Nd_2Fe_{14}B$  이외의 다른 피크는 관찰되지 않았으며, 새로운 상의 형성 여부는 확인할 수 없었다. 그러나 첨가원소에 관계없이 모든 시편에서 (105), (006) 등의 피크가 주 피크로 나타난 것으로 보아 CA-deformation 과정에서  $Nd_2Fe_{14}B$  c-축이 프레스 응력축으로 강하게 정렬된 집합조직을 형성하고 있음을 알 수 있다. 그

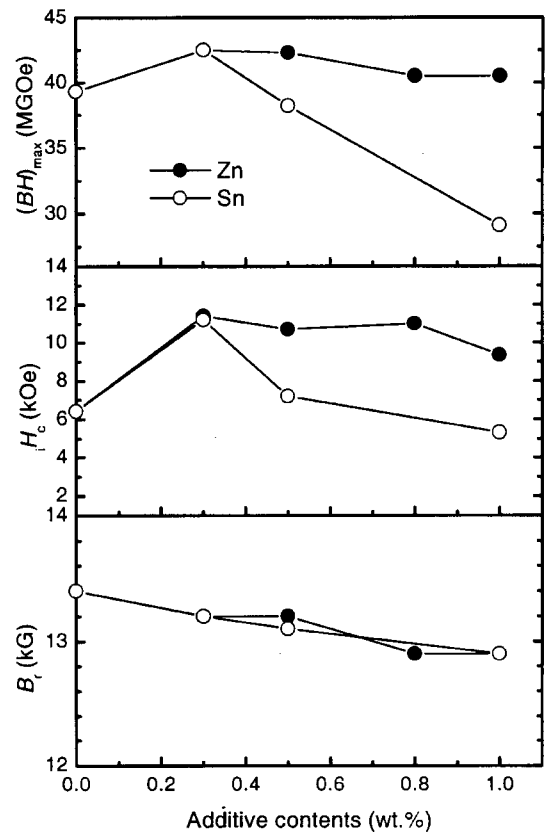


Fig. 6. Magnetic properties of CA-deformed anisotropic magnets obtained from the isotropic magnet precursors in Fig. 5 as a function of additive contents.

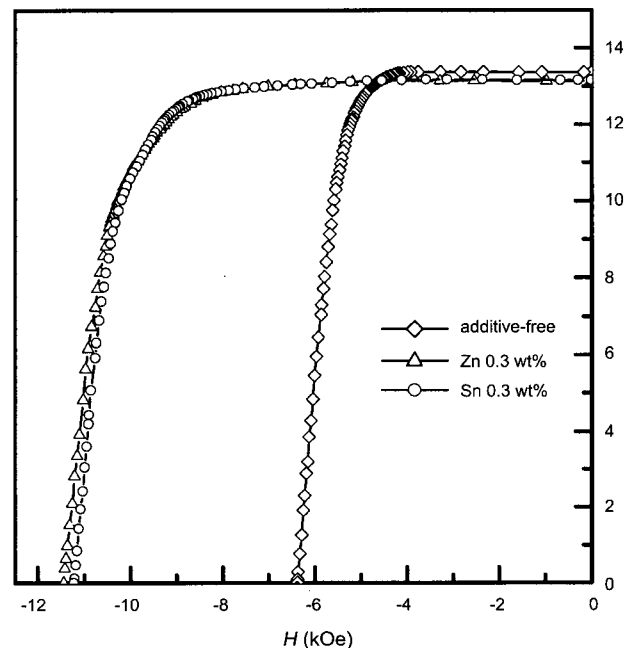


Fig. 7. Demagnetization curves of CA-deformed additive-free anisotropic magnets and the magnets containing 0.3 wt.% Sn and Zn.

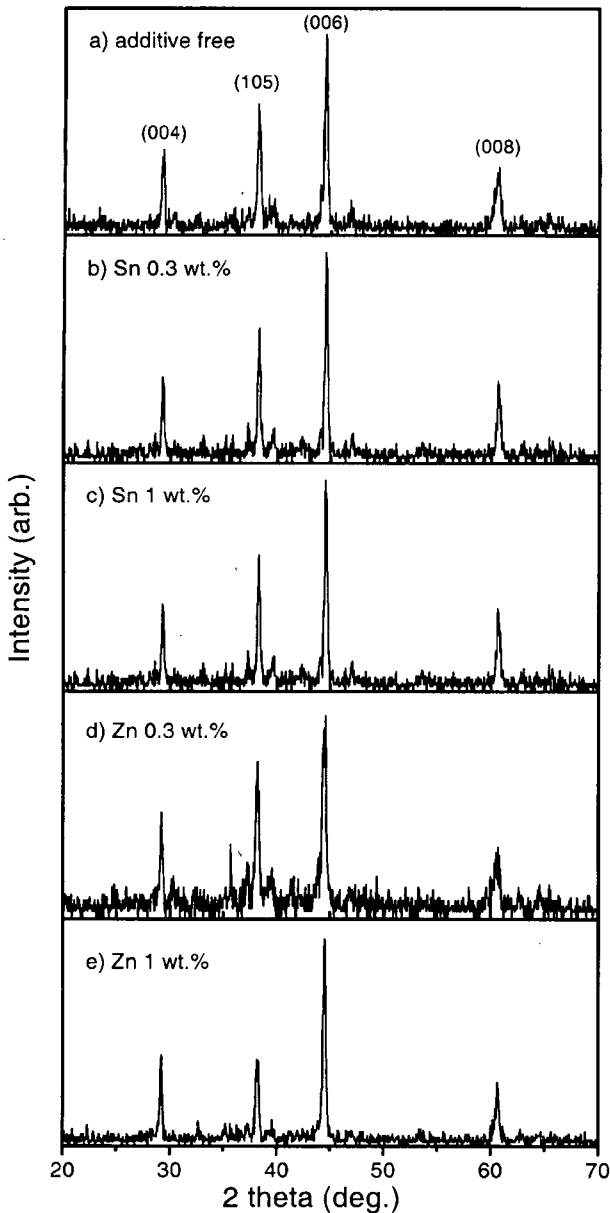


Fig. 8. XRD patterns of CA-deformed anisotropic magnets.

러므로 CA-deformation에 의한 이방성 NdFeB 자석을 제조할 시 첨가원소 효과에 의한 보자력 증가를 도모하는 반면, 소성변형과정에서 시편에 가해지는 압력 및 전류의 조건을 최적화하여 Br을 유지시키는 방법을 통하여 고에너지적을 지닌 이방성 NdFeB 자석을 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

#### IV. 결 론

급냉응고된 NdFeB 자성합금 분말 및 이 분말에 소량의 Zn 및 Sn 분말을 첨가한 분말로부터 CA-press 및 CA-deformation 공정에 의해 등방성 자석 및 이방성 NdFeB 자석을 제조하였다. 제조된 시편의 자기적 특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 첨가제없이 원료분말만을 불밀에서 밀링한 경우는, 등방성 자석의 자기특성에는 큰 영향을 미치지 않았다. 이것을 전구체로 사용하여 이방성 시편을 제조한 경우에는 밀링시간에 따라 잔류자화값은 일정하였지만, 보자력은 초기원료 분말을 그대로 사용한 시편보다 감소하였다.

2. MQPA 분말에 1 wt.% 미만의 Zn 및 Sn을 첨가하고 불밀링에 의하여 혼합한 분말로부터 제조된 등방성 자석을 전구체로 사용하여 이방성 자석을 제조하는 경우, 잔류자화는 큰 차이를 보이지 않았으나 보자력은 큰 폭으로 증가하였으며, 0.3 wt.% Zn가 첨가된 경우 약 80%의 보자력 증가를 가져왔다.

#### 감사의 글

본 연구는 전북대학교 지원 "연구기반조성 연구비"에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] A. Melsheimer, M. Seeger and H. Kronmuller, *J. Magn. Magn. Magn.*, **202**, 458(1999).
- [2] R. W. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 790(1985).
- [3] R. W. Lee, E. G. Brewer, and N. A. Schafel, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-21**, 1958(1985).
- [4] D. Fuerst and E. G. Brewer, *J. Appl. Phys. Lett.*, **56**(22), 2252(1990).
- [5] C. D. Fuerst and E. G. Brewer, *J. Appl. Phys.*, **69**(8), 5826 (1991).
- [6] A. A. Lukin, S. Szymura, A. A. Zhuravlyev, S. M. Margaryan, Yu. M. Rabinovich, *Mater. Chem. Phys.*, **69**, 284(2001).
- [7] H. T. Kim, Y. B. Kim, H. S. Kim, *J. Magn. Magn. Magn.*, **224**, 173(2001).
- [8] 김형태, 김윤배, 전우용, 김학신, *한국자기학회지*, **11**(6), 250(2001).

## **Effects of Blending Aids the Magnetic Properties of Anisotropic NdFeB Magnet Prepared by CAPA Process**

**H. T. Kim, S. H. Cho, and Y. B. Kim**

*Korea Research Institute of Standards and Science, Taejon 305-600, Korea*

**H. S. Kim\***

*Chonbuk National University, Chonbuk 561-756, Korea*

(Received 22 April 2002, in final form 15 June 2002)

Rapidly solidified NdFeB powders were mixed with fine powders of pure metal elements before CA-press employed to obtain a fully dense isotropic precursor. Subsequently, the precursor was deformed by CA-deformation to obtain an anisotropic magnet. The CA-deformed anisotropic NdFeB magnets with 0.3 wt.% Zn or Sn exhibited the coercivities about 80 % higher (11.4. and 11.2 kOe, respectively) than that (6.4 kOe) of the additive-free magnet.

**Key words :** CAPA, NdFeB magnet, texture, anisotropy