

Convergent 열처리를 통한 Nd₂₃Dy₁₀Fe₆₄TM₂B₁ 소결자석의 보자력 향상

김훈섭 · 김세훈 · 김진우 · 김영도*
한양대학교 신소재공학과

Coercivity Enhancement of Nd₂₃Dy₁₀Fe₆₄TM₂B₁ Sintered Magnet by Convergent Heat Treatment

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

Department of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul Korea
(Received November 6, 2009; Revised December 24, 2009; Accepted January 4, 2010)

Abstract In this study, a convergent heat treatment was performed in certain temperature regions in order to control the microstructures of Nd-rich phases and to reduce thermal stress on grain boundaries which could be caused during expansion and shrinkage of Nd-rich and Nd₂Fe₁₄B phases. The difference of thermal expansion coefficient between Nd₂Fe₁₄B and Nd-rich phases is the mechanism for convergent heat treatment. The Nd-rich phases which were located in junctions could penetrate into the grain boundaries between Nd₂Fe₁₄B phases due to the difference of thermal expansion coefficient. Through the convergent heat treatment, the microcracks that were observed in cyclic heat treatment were not observed and coercivity was increased to 34.05 kOe at 8 cycles.

Keywords : Nd-Fe-B sintered magnets, Convergent heat treatment, Thermocyclic, Magnetic properties

1. 서 론

Nd-Fe-B계 소결자석은 1984년 개발된 이후[1] 가정, 산업, 군사목적용의 소형, 고성능, 경량화를 위한 필수적인 전기, 전자 부품용 소재로써[2] 많은 연구가 진행되어 왔다. 하지만, 큐리온도가 낮고 높은 온도에서 자기적 성능의 열화가 심하게 진행된다는 단점이 있기 때문에 최근 그 수요가 폭발적으로 증가하고 있는 하이브리드/전기자동차의 구동모터용으로 응용이 제한되어 왔다. 따라서 최근에는 Nd-Fe-B계 소결자석의 보자력을 높임으로써 높은 온도에서도 구동모터에 필요한 최소한의 보자력을 유지할 수 있도록 하는 연구가 진행 중이다.

많은 연구들에서 Nd-Fe-B계 소결자석의 보자력은 구조에 민감하고, Nd-rich 상과[3] 정렬되지 않은 결정립의 분포[4], 평균 결정립크기와 크기분포에[5] 영향을 받는다고 보고되어 있다. 그 중 Nd-rich 상의

분포는 소결 후 열처리 공정에 의해 많은 영향을 받는다고 알려져 있는데[6-8], Nd-rich 상은 비자성상으로 강자성상인 Nd₂Fe₁₄B 상 간의 결정립계에 존재하여 강자성상 간의 상호작용을 억제하는 역할을 한다. 또한 결정립계에 존재하는 결함들은 역자구 생성 사이트로 작용하여 보자력에 밀접한 관계가 있기 때문에 결정립계 개선이 보자력을 향상시키는 중요한 방법이다.

Nd-Fe-B계 소결자석의 보자력은 일반적으로 역자구 생성의 용이성에 의해 보자력이 결정되는 역자구 핵생성(domain nucleation) 기구를 따르는 것으로 알려져 있으며, 다음의 식과 같이 주어진다.

$$H_c = \alpha H_A - N_{eff} M_s$$

여기서 H_A 는 이방성자계, 즉, $2K_1/M_s$ 이고, N_{eff} 는 반자계계수(demagnetizing parameter)를 나타낸다. α 는 결정립계나 표면 부근의 결함에 의한 자기이방성의

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

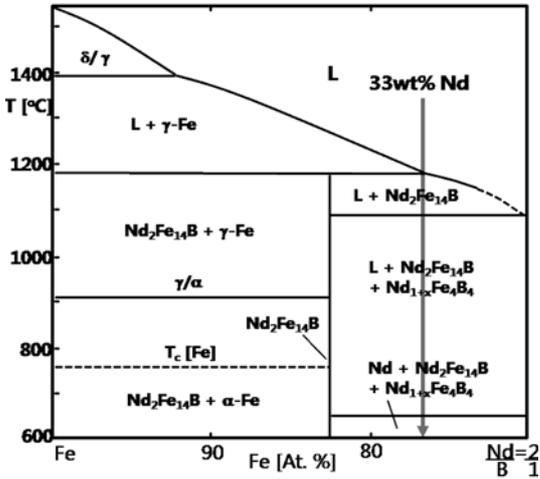


Fig. 1. Phase diagram of Nd-Fe-B system. Nd:B=2:1.

저하를 나타내는 상수로서, 미세한 자기입자의 배열과 자구의 생성이나 핀고정(domain wall pinning)이 일어날 수 있는 조직내 결합 부위의 크기 및 형태가 보자력을 좌우하는 중요한 인자임을 나타낸다. 즉, 보자력을 향상시키기 위해서는 소결체를 구성하는 각 상을 균질하게 제어하고 미세한 결정립이 균일하게 분포하도록 하는 미세조직 제어기술이 필수적이다.

그림 1에 나타낸 Nd-Fe-B 삼원계 상태도에서[9] 알 수 있듯이 희토류 원소인 Nd 함량을 33 wt.% 이하로 감소시키면 합금을 용해시킨 후 응고시키는 과정에서 1200°C 부근의 온도에서부터 γ -Fe 영역을 지나 가게 되고, 이때 형성된 γ -Fe는 합금을 상온까지 냉각시키는 과정에서 α -Fe로 상변화를 일으킨다. 또한 희토류 함량이 감소하는 합금조성일수록 다량의 α -Fe 편석이 형성될 수 있음을 예측할 수 있다 α -Fe는 연자성상으로 분류되는데 생성된 α -Fe는 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상보다 높은 포화자속밀도를 갖고 있어 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상보다 우선배향을 하게 되기 때문에 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 결정이 c-축 방향으로 완전히 배향하는데 방해가 되고, 이는 희토류 자석의 자기적 특성을 저해하는 요인이 된다.

이에 본 연구에서는 높은 자성특성을 가지는 (Nd,Dy)-Fe-B 소결자석의 소결 후 열처리 공정을 이용하여 비자성상인 Nd-rich 상과 강자성상인 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 간의 미세구조 개선을 통해 (Nd,Dy)-Fe-B 소결 자석의 보자력을 향상시키는 연구를 진행하였다. 특히, 반복 열처리시 반복 횟수가 증가함에 따라 반복적인 열적 팽창과 수축으로 인해 계면에 쌓이는 열응력으로

인해 미소균열이 형성되는 문제가 발생하는 점을[10] 해결하기 위하여, 계면에 쌓이는 열응력을 점차적으로 줄이는 방법으로 convergent 열처리를 제안하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 $\text{Nd}_{2.5}\text{Dy}_{1.0}\text{Fe}_{64}\text{TM}_2\text{B}_1$ (wt.%) (TM=Co, Cu, Al)의 조성을 가지는 합금을 33 wt.% Nd 이하의 조성에서 α -Fe가 없는 합금 스트립을 제조하기 위해서 용탕을 급속히 냉각시켜 α -Fe 편석 형성을 억제하는 방법인 스트립 캐스팅을 이용하여 합금스트립을 제조하였다. 이렇게 제조된 합금스트립은 200°C의 온도, 2 기압의 수소 분위기에서 2시간 동안 수소처리를 실시한 후 진공 분위기에서 500°C의 온도로 가열하여 수소를 제거함으로써 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상과 Nd-rich 상의 수소결합도 차를 이용, 결정립계에 미소균열이 되도록 하여 단결정의 결정립을 가지는 스트립으로 제조하였다. 단결정의 스트립을 젯 밀링한 후 3500 rpm의 분급조건으로 분급을 함으로써 평균입경 3.8 μm 입자크기의 균일한 입도분포를 갖는 분말로 제작하였다. 이렇게 제조된 분말을 직교자장 성형기를 이용해 20 kOe의 자장 하에서 일축자장성형을 한 후, 진공 분위기에서 1070°C, 4 시간 소결을 진행하고 500°C, 2 시간 열처리를 진행하였다. 이와 같이 일반적인 제조공정을[11] 통해 제조된 소결체의 미세구조를 개선하기 위하여 약 10^{-5} torr의 진공분위기에서 10°C/min의 승온속도로 350°C부터 450°C까지 구간에서 2 사이클부터 8 사이클까지 convergent 열처리를 수행하였으며 이때 convergent 열처리 온도는 선행연구에서 수행하였던 반복 열처리와 같은 온도 조건으로[10] 설정하였다. Convergent 열처리 방법은 그림 2에 나타냈으며, 그림에서 보는 바와 같이 convergent 열처리는 반복 열처리시 그 온도구간을 점차적으로 줄여 특정온도에 수렴하도록 설계된 열처리 방법이다. 열처리가 진행됨에 따라 상한과 하한의 온도편차를 점차적으로 줄임으로써 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상과 Nd-rich 상의 수축과 팽창의 정도를 감소시키고, 그에 따라 계면에 생성되는 열응력 집중을 최소화하여 미소균열의 생성을 억제하는 방법이다. 미소균열의 감소는 역자구 생성 사이트의 감소를 의미하고, 이는 곧 보자력의 증가로 이어진다. 분말 및 열처리 시편의 미세조직은 X-선 회절분석기(X-ray

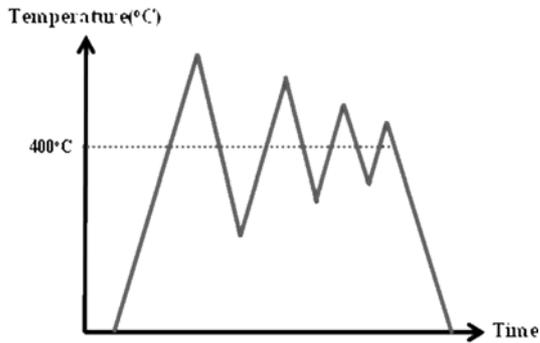


Fig. 2. Concept of convergent heat treatment.

diffractometer; XRD)와 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy; SEM)으로 관찰하였으며 입도 분석기(Particle Size Analyzer; PSA)를 이용하여 분말의 입도분석을 실시하였다. 또한 Nd-rich 상이 Nd₂Fe₁₄B 상간의 계면으로 침투한 정도를 확인하기 위해 계면접합에 존재하는 Nd-rich 상의 이면각

(Dihedral angle)을 측정하였으며, 비커스 경도 측정을 통해 미소균열의 생성여부를 확인하였고, B-H loop tracer를 이용해 자성특성을 평가하였다.

3. 실험결과 및 고찰

높은 자성특성을 가지는 (Nd,Dy)-Fe-B 소결자석의 미세구조 개선을 통한 보자력 향상을 위하여 convergent 열처리를 실시하기 전의 합금스트립 및 분말의 특성은 그림 3에 나타내었다. 합금스트립의 미세구조 분석 결과(그림 3(a)), 스트립의 전체적인 영역에서 Nd-rich 상이 균일하게 분포하고 1 μm 이하의 미세한 결정립이 형성되지 않는 미세조직을 얻은 것을 확인하였다. 또한 젯 밀과 분급기를 이용해 분급한 분말은 그림 3(b)의 미세구조 사진을 통해 확인할 수 있으며, PSA를 이용하여 분말의 평균 크기 및 표준편차를 분석한 결과 평균 크기와 표준편차가 각각 3.71 μm 및 1.37을 가지는 것으로 나타났다.

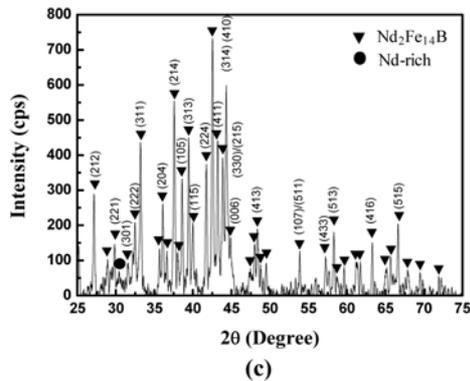
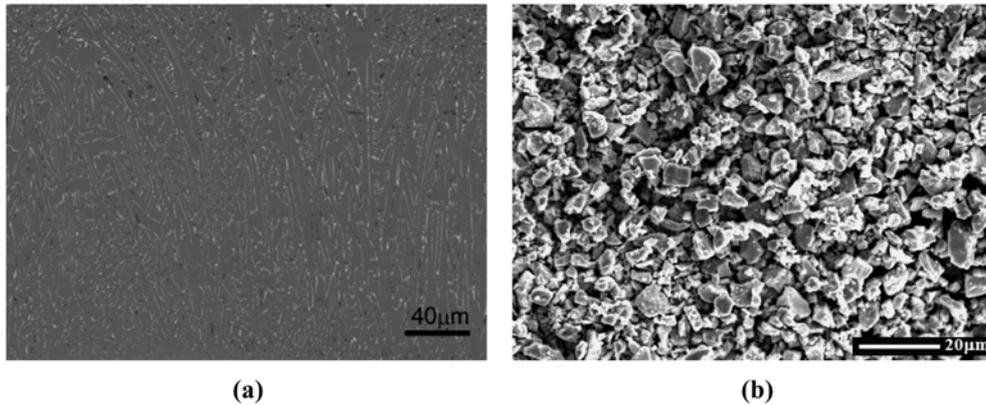


Fig. 3. Characteristics of strip and jet-milled powder; (a) strip, (b) powder images, (c) PSA and (d) XRD results.

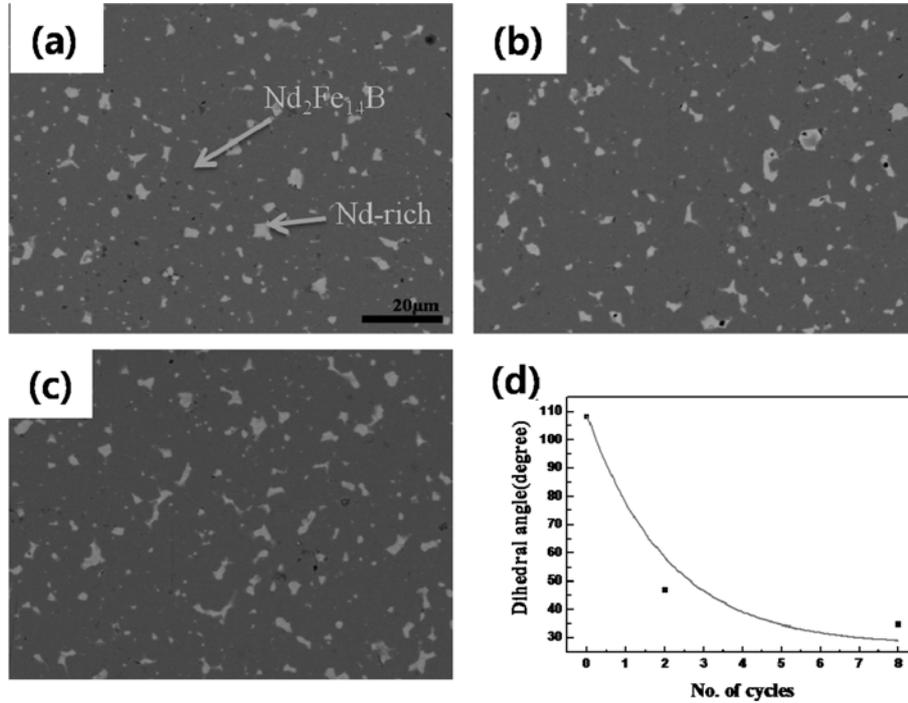


Fig. 4. SEM-BSE images of (a) non cycle, (b) two cycle and (c) eight cycle convergent heat treatment and (d) dihedral angle changes between the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains.

또한 그림 3(c)에서 보인 XRD 분석 결과를 통해 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상과 Nd-rich 상의 존재를 확인하였으며, 방향에 상관없이 크게 peak이 형성된 것으로 미루어 등방성 Nd-Fe-B 자성분말이 제조됨을 확인할 수 있었다. 이러한 특성을 가지는 분말을 20 kOe 자장 하에서 일축자장성형을 실시하고 진공분위기에서 1070°C , 4시간 소결을 진행한 후 자성특성의 향상을 위해 열처리 공정을 실시하였다.

선행연구에서 수행한 반복 열처리 결과[10], 일정 온도구간에서 실시하는 반복 열처리는 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상과 Nd-rich 상간의 열팽창계수 차이에 의한 수축과 팽창의 반복을 이용한 것이었으나, 반복 횟수가 증가함에 따라 응력 집중으로 인해 Nd-rich 상과 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상 사이에 미소균열을 일으키는 것으로 판단되었다. 이러한 미소균열은 역자구 생성 사이트로 작용하고, 결과적으로 보자력의 감소를 일으키는 역할을 하는 것으로 판단되었다. 그러므로 반복 열처리에 미소균열의 발생을 제어하는 열처리 기술로 convergent 열처리를 실시하였다.

그림 4는 convergent 열처리 전과 후의 미세구조

Table 1. Area fraction and average size of Nd-rich grain boundary phases after convergent heat treatment

	0 cycle	2 cycles	8cycles
Area(%)	11.22	9.19	9.91
Average size(μm)	2.22	1.56	1.63
Standard deviation	1.99	1.29	1.30

사진 및 이면각 측정 결과이며 image analyzer를 이용하여 Nd-rich의 분율, 평균 크기 및 표준편차를 계산하여 표 1에 나타내었다. SEM-(BSE) 사진에서 보이는 하얀 부분은 Nd-rich 상, 검은 부분은 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상을 나타내는데, 계면접합에 존재하는 Nd-rich 상은 convergent 횟수가 증가함에 따라 날카로운 모양을 보이는 것을 확인할 수 있다. Image analyzer를 이용하여 분석한 결과(표 1) 계면접합에 존재하는 Nd-rich 상의 분율이 감소하였고, 반복 열처리하지 않은 시편 및 2, 8 cycle의 convergent 열처리한 시편의 Nd-rich 상 평균 크기 및 표준편차는 각각 2.22, 1.56, 1.63 μm 및 1.99, 1.29, 1.30으로 나타났다. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상간의 결정립계는 일반적으로 수 nm로 존재하기 때

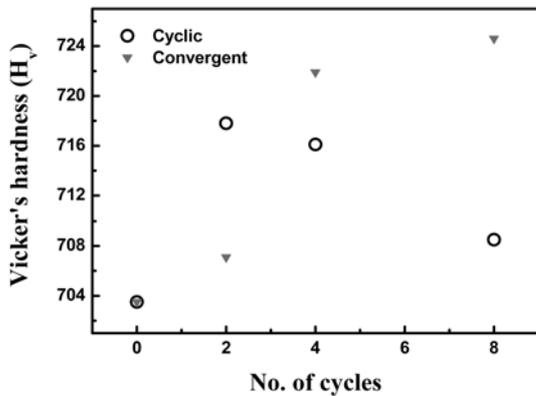


Fig. 5. Vicker's hardness after cyclic and convergent heat treatment.

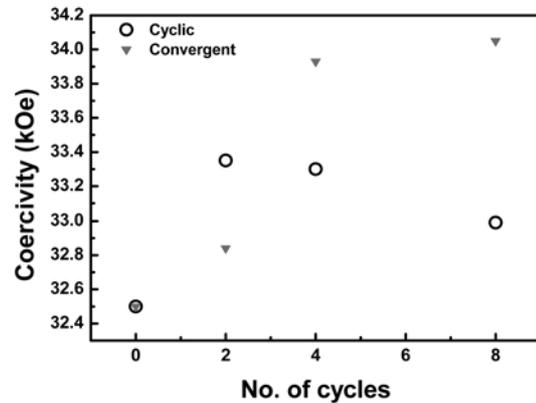


Fig. 6. Coercivity after cyclic and convergent heat treatment.

문[12] SEM 사진에서 결정립계를 관찰할 수 없었으며, 그에 따라 image analyzer 분석시 결정립계는 포함되지 않았다. 따라서 convergent 열처리한 시편의 분율, 평균 크기 및 표준편차가 convergent 열처리하기 전 시편에 비해 더 작아진 결과는 계면접합에 존재하던 Nd-rich 상이 온도변화에 따른 반복적인 수축과 팽창으로 인해 Nd₂Fe₁₄B 상간의 결정립계로 이동한 결과로 판단된다. Nd-rich 상이 계면으로 침투한 정도를 확인하기 위하여 계면접합에 존재하는 Nd-rich 상의 이면각을 측정하였고 그 결과를 그림 4(d)에 나타내었다. Convergent 열처리 하기 전 약 110°를 보이던 것에 비해 최종 8 cycle 진행된 시편에서는 약 35°의 이면각을 보였다. 이 결과들로부터 convergent 열처리가 Nd-Fe-B 소결자석의 미세구조에 미치는 영향을 확인할 수 있었다.

그림 5는 반복 열처리와 convergent 열처리 전과 후의 비커스 경도값을 보여주고 있는데, 이 결과로부터 convergent 열처리 후 잔류응력에 의한 가공경화 (strain hardening) 영향을 확인할 수 있다. 반복 열처리와 convergent 열처리 경우 모두 비커스 경도값이 증가하였으나, 반복 열처리의 경우 2 cycle에서 가장 높은 값을 가진 후 감소하는 경향을 보였다. 이는 반복 열처리시 2 cycle 이후 미소균열에[10] 의한 응력 경감으로 인해 비커스 경도값이 감소하는 경향을 보이는 것으로 판단되었다. 하지만 convergent 열처리의 경우 8 cycle까지 계속적으로 증가하는 경향을 나타내었는데, 이는 convergent 열처리의 경우 계면의 미소균열 발생을 효과적으로 억제하여 응력 경

감의 효과가 나타나지 않은 결과라고 판단된다.

따라서 convergent 열처리 후 미소균열 발생 억제에 따른 보자력에 미치는 영향을 확인하기 위하여 B-H loop tracer를 이용하여 자성특성을 측정하였으며, 반복 횟수에 따른 보자력을 그림 6에 나타내었다. 이 결과는 선행연구에서 열처리시 보였던 반복 횟수에 따른 보자력 경향과는 다른 양상을 보이는데, 기존의 반복 열처리시 2 cycle에서 가장 높은 보자력을 보이고 감소하는 경향을 나타냈으나, convergent 열처리의 경우 반복 횟수가 증가함에 따라 보자력도 계속적으로 증가하여, 최종 8 cycle에서 34.05 kOe로 가장 높은 보자력 특성을 나타내었다. 이는 미세구조적인 관점에서 반복 열처리와 같은 Nd₂Fe₁₄B 상과 Nd-rich 상간의 열팽창계수의 차이를 이용한 계면에 존재하는 결함 제거 및 균일한 Nd-rich 상의 분포 효과에 의한 보자력 향상에 의한 것으로 판단되며, 열적 팽창과 수축 정도를 반복 횟수의 증가에 따라 감소시킴에 따라 계면에 발생하는 미소균열 발생 억제를 통해 역자구 생성 사이트인 결함의 생성을 효과적으로 억제한 결과라고 판단된다.

4. 결 론

Nd-Fe-B 소결자석을 350°C~450°C 온도구간에서 convergent 열처리를 수행한 결과 기존의 반복 열처리보다 높은 보자력을 가지는 것을 확인하였다. 반복 열처리시 2 cycle에서 가장 높은 33.35 kOe를 보였으나, convergent 열처리시 8 cycle에서 가장 높은

34.05 kOe로 약 0.7 kOe 향상된 보자력을 가지는 Nd-Fe-B 소결자석을 제조하였다. 이는 반복 열처리 시 반복 횟수 증가에 따른 미소균열의 형성을 효과적으로 제어한 결과 반복 횟수의 증가에 따른 미세 구조 제어의 효과를 향상시킨 결과로 판단된다. 미세 구조 분석 결과, convergent 열처리 시 반복 횟수가 증가하여도 결정립계에 미소균열이 형성되지 않은 것으로 보이며, 이를 비커스 경도 결과를 통해 확인할 수 있었다. 비커스 경도값과 보자력의 경우 반복 횟수의 증가에 따라 계속적으로 증가하는 경향을 보였다. 이는 convergent 열처리를 통해 반복 횟수가 증가하여도 역자구 생성 사이트로 작용하는 미소균열의 발생을 효과적으로 억제한 결과라고 판단된다.

감사의 글

이 연구는 2009년도 지식경제부 지원의 소재원천 기술개발사업에 의하여 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

[1] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Tpgawa and Y. Matsuura:

- J. Appl. Phys., **55** (1984) 2083.
- [2] D. Brown, B.-M. Ma and Z. Chen: J. Magn. Magn. Mater., **248** (2002) 432.
- [3] D. Lemarchand, P. Vigier and B. Labulle: IEEE Trans. Magn., **26** (1990) 2649.
- [4] H. Kromuller, K. D. Durst and G. Martinek: J. Magn. Magn. Mater., **69** (198) 149.
- [5] Y. Tsubokawa, R. Shimizu, S. Hirosawa and M. Sagawa: J. Appl. Phys., **63** (1988) 3319.
- [6] R. K. Mishra, J. K. Chen and G. Thomas: J. Appl. Phys., **59** (1986) 2244
- [7] F. Vial, F. Joly, E. Nevalanien, M. Sagawa, K. Hiraga and K. T. Park: J. Magn. Magn. Mater., **242** (2002) 1329.
- [8] R. Ramensh, G. Thomas and B. M. Ma: J. Appl. Phys., **70** (1991) 6453.
- [9] S. J. Chu: Ultra-strong permanent magnet materials, Ulsan Univ. Pub., Ulsan (1999); 주수중: 초강력 영구 자성체, 울산대학교 출판부, (1999).
- [10] S. H. Kim, H.-S. Kim, D. H. Kim and Y. D. Kim: J. Korean Powder Metall. Inst., **15** (2008) 471 (Korean).
- [11] D. H. Kim: Study on the development of high performance Nd-rare earth permanent magnets by enhanced anisotropy, Ministry of Knowledge Economy, (2007); 김동환: 완전이방화에 의한 초고특성 Nd계 희토류영구자석 개발에 관한 연구, 지식경제부, (2007).
- [12] W. F. Li, T. Ohkubo and K. Hono: Acta Mater., **57** (2009) 1337-1346.