반복 열처리한 Nd-Fe-B 소결 자석의 미세구조 제어 및 자성특성 평가

김세훈 · 김훈섭 · 김동환^a · 김영도*

한양대학교 신소재공학과, ^a한국기계연구원부설 재료연구소

Microstructure Control and Magnetic Property of Nd-Fe-B Sintered Magnets After Cyclic Heat Treatment

Se Hoon Kim, Hoon-sup Kim, Dong Hwan Kim^a and Young Do Kim*

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

^aKorea Institute of Materials Science, Changwon, 641-010, Korea

(Received September 25, 2008; Accepted November 14, 2008)

Abstract Sintered Nd-Fe-B magnets have been widely used due to their excellent magnetic properties, especially for driving motors of hybrid and electric vehicles. The microstructure of Nd-Fe-B magnets strongly affects their magnetic properties, in particular the coercivity. Therefore, a post-sintering process like heat-treatment is required for improving the magnetic properties of Nd-Fe-B sintered magnets. In this study, cyclic heat treatment was performed at temperatures between 350°C and 450°C up to 16 cycles in order to control microstructures such as size and shape of the Nd-rich phase without grain growth of the Nd₂Fe₁₄B phase. The 2 cycles specimen at this temperature range showed more homogeneous microstructure which leads to higher coercivity of 35 kOe than as-sintered one.

Keywords : Nd-Fe-B sintered magnets, Cyclic heat treatment, Magnetic properties, Domain pinning

1. 서 론

Nd계 희토류 영구자석의 경우 1983년 M. Sagawa에 의해 최대자기에너지적 35 MGOe의 Nd계 희토류자석이 개발된[1] 이후 매우 우수한 자기적 특성으로 인해 일본, 미국, 유럽을 중심으로 활발한 연구가 진행되어 왔다. 특히, 최근 수년 전부터는 에너지저장 및 환경친화형 분위기가 세계적으로 중요한 이슈로 부각 되면서 하이브리드/수소연료 자동차의 구동모터 및 발전기용으로 희토류계 영구자석에 대한 관심이 높아지고 있고, 그 수요 또한 급격히 증가하고 있다[2]. 현재 개발된 Nd-Fe-B 소결자석의 경우 최대자기에너지적은 이론치인 64 MGOe에 거의 근접해져 있으나 Nd계 영구자석의 가장 큰 문제점인 큐리온도가 낮고 높은 온도에서 자기적 성능의 열화가 심하게 진행된다는 단점이 있기 때문에 미래형 자동차 모터에 사용하기에는 적절하지 못하다. 따라서 새

로운 합금설계 및 공정의 최적화에 의한 보자력을 향상 시킴으로써 사용온도를 200°C 정도로 높이는 연구가 활발히 진행되고 있다. 예를 들어, 합금조직을 미세화, 균질화 및 이방화하기 위해 출발합금을 주괴 대신 스트립 캐스팅 법으로 만드는 기술과[3-5] 함께 성형기술에서도 자장성형과정 중 분말의 흐트러짐을 최대한 억제하고 분말의 이방화율을 극대화하기 위하여 기존의 성형기술인 펄스자장정렬과 등방압축 기술을 접목하는 신성형공정개발도[6-9] 꾸준히 진행 중에 있으며, 앞서 언급한 기술 외에도 Nd-Fe-B 소결자석의 자기적특성을 향상시키기 위하여 신소결법 및 중희토류 치환 등의 기술에 대한 연구가 진행 중이다.

이에 본 연구에서는 미래형 자동차 및 고성능 정밀 모터에 적용하기 위해 필수적인 보자력을 향상시키는 방법에 대한 연구를 진행하였고, 보자력에 영향을 미치는 미세구조를 제어하기 위하여 새로운 열처리 기술인 반복 열처리 기술을 적용하였다. 350°C~450°C

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

사이의 반복적인 온도변화로 인한 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상의 팽창과 수축으로 인해 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 결정립계를 따라 Nd-rich상이 효과적으로 확산하여 균일하게 분포하는 지를 관찰하였고, 그에 따른 자성특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 23Nd-10Dy-1B-bal.Fe 조성의 합금을 급속냉각방식인 스트립 개스팅법을 이용하여 합금스트립을 제조하였다. 합금 제조시 용탕의 냉각속도는 회전하는 Cu 휠의 선속도를 1~3 m/sec. 범위에서 변화시키며 조절하였고, 주조된 합금스트립의 두께는 0.2~0.3 mm 이었다. 제조된 합금 스트립은 200°C의 온도, 2 기압의 수소 분위기에서 2 시간 동안 수소처리를 실시하고, 다시 진공분위기에서 500°C의 온도로 가열하여 수소를 완전히 제거함으로써 결정립계에 미세크랙이 형성되도록 한 후, 3500 rpm의 분급조건으로 젯밀링함으로써 평균입경 3.8 μm 입자크기의 균일한 입도분포를 갖는 분말로 제작하였다. 이렇게 제조된 분말은 직교형자장성형기를 이용해 20 kOe의 자장 하에서 성형을 한 후, 진공 분위기에서 1070°C, 4 시간 소결을 진행하고 500°C, 2 시간 열처리를 진행하였다. 이와 같이 일반적인 제조공정을 통해 제조된 소결체의 미세구조를 개선하기 위하여 약 10^{-5} Pa의 진공분위기에서 10°C/min의 승온속도로 350°C부터 450°C까지 구간에서 2 사이클부터 16 사이클까지 반복 열처리를 수행하였다. 이때 Nd-rich상의 액상 형성 시작 온도를 확인하기 위하여 Dilatometer 분석을 실시하였으며, 이를 그림 1에 나타내었다. 이를 통해 반복 열처리 온도

Fig. 1. Dilatometric analysis of as-sintered sample to 450°C in vacuum.

를 400°C의 50°C 전·후로 결정하였다. 소결체의 이방화율 측정 및 상분석을 위하여 X-선 회절분석기(X-ray Diffractometer, Target: $\text{CuK}\alpha$)를 이용하였고, Nd-rich/ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상의 분포를 확인하기 위하여 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)를 이용하였다. 또한 Nd-rich상의 분포를 분석하기 위하여 광학현미경(Optical Microscopy)으로 관찰한 후 이미지 분석을 하였고, Nd-rich상의 Fe함량 변화를 확인하기 위해 에너지 분산형 X-선 분광기(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)를 이용하였다. 열처리한 시편의 자기특성평가는 측정자장이 30 kOe인 B-H curve tracer를 이용하여 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 반복 열처리 진행에 사용된 소결체의 이방화율을 측정하기 위하여 소결체를 (a) 분쇄한 분말

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (a) Nd-Fe-B powder and (b) as-sintered sample.

및 (b) 자장 배향에 수직인면에 대한 XRD 분석을 실시한 결과이다. 분말 상태로 XRD 분석을 실시한 결과, 소결체는 (410)면을 주 피크로 갖는 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상(정방정구조)을 주상으로 형성하고 있었고, 소량의 Nd-rich상을 포함하고 있음을 확인할 수 있었다. 여기서 Nd-rich상은 Nd-Fe-B상의 조성이 2:14:1보다 Nd 분율이 많은 상을 의미한다. 반면에, 이방화된 소결체의 자장 배향면에 수직으로 X-선을 조사한 경우는 결정구조의 c-축이 자화용이 방향이기 때문에 이 축에 수직인 (006)면이 주 피크를 형성한다. 따라서 이방화된 소결체에 대한 XRD 분석결과를 토대로 하여 $\text{CuK}\alpha$ 배경을 제거한 (410)에 대한 (006)면의 피크 강도 비를 계산하면 미세조직의 이방화 정도를 정량화 할 수 있으며[10], 이 방법으로 계산한 소결체의 이방화율은 약 91% 였다. XRD를 이용한 이방화율 측정방법은 2차원상의 이방화 정도를 확인할 수 있는 측정방법이기 때문에 실제 시편의 이방화율은 더 높을 것으로 판단된다. 직교자장성형을 이용하여 분말을 성형하는 경우 B-H curve 분석을 통하여 측정된 이방화율은 95%정도인 것으로 알려져 있다[10].

그림 3(a)는 EPMA로 분석한 반복 열처리를 수행하기 전 소결체의 Nd, Dy, Fe 및 B의 상분포이며 (b)는 에칭한 시편의 광학현미경 사진이다. 이 결과로부터 Nd-rich상은 약 1~5 μm 의 다양한 크기를 가지고 결정립계에 주로 분포하고 있으며, 이미지 분석

을 통해 그 양을 분석한 결과 약 12%정도의 Nd-rich상이 존재하는 것으로 확인되었다. 또한 Nd, Fe의 맵핑 이미지 비교 및 XRD 상분석, BSE모드를 통한 이미지 관찰 결과를 종합해 볼 때 자성특성을 저하시키는 요인의 하나인 $\alpha\text{-Fe}$ 편석은 관찰되지 않았다. 비자성상인 Nd-rich상이 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상간의 경계면에 균일하게 분포되면, Nd-rich상이 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상 사이에서 자장절연체의 역할을 하여 보자력의 향상을 가져 올 수 있기 때문에[11], Nd-rich상을 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 주변에 균일하게 분포시키기 위하여 350°C부터 450°C까지 반복 열처리를 실시하였다.

시편의 미세구조에 변화를 주기 위하여 350°C부터 450°C까지의 온도구간에서 2 사이클부터 16 사이클까지 반복 열처리를 수행한 시편의 미세구조를 OM을 이용하여 관찰하고, 이미지 분석을 이용하여 Nd-rich상의 크기 분포를 확인하여, 그림 4에 나타내었다. 이미지 분석 결과 조사된 모든 시편들에 대한 Nd-rich상 분율은 약 12%로 동일하였으며, 반복 열처리하지 않은 소결체 및 2, 8, 16 사이클 반복 열처리한 시편의 Nd-rich상 평균크기 및 표준편차는 각각 2.22, 1.9, 2.01, 2.16 μm 및 1.99, 1.45, 1.63, 1.7로 나타났다. 이 결과를 통해 2회 반복 열처리한 시편의 Nd-rich상 평균크기가 가장 작은 1.9 μm 로 분석되었으며 표준편차도 가장 작아 열처리하지 않은 소결체에 비해 더 균일한 Nd-rich상의 분포를 가

Fig. 3. Microstructures of as-sintered sample (a) phase distributions of Nd, Dy, Fe and B by EPMA and (b) OM image of etched one.

Fig. 4. OM images and phase distributions using Image Analyzer for the specimens: (a) as-sintered, (b) 2 cycles, (c) 8 cycles and (d) 16 cycles at temperature from 350°C to 450°C.

지는 것을 확인할 수 있었다. 한편, 8 사이클 이상의 반복 열처리 시 Nd-rich상의 크기가 다시 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 일정한 온도구간에서 반복 열처리를 실시하면 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상에 비하여 낮은 용점을 가지는 Nd-rich상의 일부가 용해되어 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상간의 결정립계를 따라 확산하게 되는데, 이로 인해 확산 소스로 작용하게 되는 Nd-rich상의 크기가 작아지게 된다[12]. 이 때 온도를 유지하지 않고 액상

과 고상 사이의 열처리 과정을 반복하여 Nd-rich상이 결정립 내로 확산하는 것을 억제하고 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상주변에 균일하게 분포되는 효과뿐 아니라 열처리 중 결정립성장을 억제하는 효과가 있으나, 8 사이클 이상의 경우는 특정 삼중점 등의 Nd-rich상이 성장하기 때문에 평균크기가 증가하는 것으로 판단된다.

그림 5는 (a) 반복 열처리된 소결체 및 (b) 2회 반복 열처리한 시편의 EDS 분석 결과이다. EDS 성

Element (wt.%)	(a)	(b)
Nd	60.13	75.06
Dy	23.08	21.42
Fe	16.79	3.52
Total	100	100

Fig. 5. EDS analysis of Nd-rich phase for the specimen of (a) as-sintered and (b) after heat treatment of 2 cycles.

분분석 결과 반복 열처리에 의하여 Nd-rich상 내의 Fe함량은 평균 약 16%에서 약 4%까지 줄어든 것으로 확인하였다. 이때의 표준편차는 각각 5와 2로 나타났다. 기본적으로 Nd-rich상은 비자성상이나, Fe 고용도가 증가하여 점차 강자성화가 진행되면 주상인 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상간의 상호작용이 증가하여 보자력이 저하되는 요인으로 작용되는 것으로 알려져 있다. 결과적으로 반복 열처리를 통해 Nd-rich상 내의 Fe 함량을 효과적으로 줄임으로 인해 보자력 향상에 도움을 줄 것으로 판단된다. 반복 열처리를 통해 나타나는 Fe 함량이 감소하는 이유는 저온에서 Nd-rich상에 고용될 수 있는 Fe의 함량이 고온에서보다 작기 때문에 상대적으로 저온에서 반복적인 열처리를 실시함에 따라 Nd-rich상에 존재하는 Fe가 확산되어 나오게 되고, 이 Fe는 Nd, Dy 등의 잔여 희토류 원소 및 Boron과 결합하여 새로운 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($\text{R}=\text{Nd}, \text{Dy}$)상을 결정립계에서 형성한 것에 기인한 것으로 판단된다.

그림 6은 반복 열처리 전 소결체 및 2~16 사이클 반복 열처리한 시편의 보자력특성을 B-H curve tracer를 이용하여 측정된 결과를 나타냈다. 본 연구에서 사용한 B-H curve tracer는 30 kOe 이상의 보자력 값을 측정할 수 없기 때문에 시편들을 30 kOe의 인가자장으로 측정 후, 각각의 곡선을 $M=0$ 까지 외삽하여 보자력을 평가하였다. 그림에서 보는

Fig. 6. Magnetic properties of cyclic heat treated samples by B-H curve analyzer.

바와 같이 2 사이클 반복 열처리를 진행한 시편의 경우 반복 열처리 전과 비교할 때 보자력이 약 2 kOe 증가한 약 35 kOe의 우수한 값이 얻어졌다. 이는 350°C~450°C 범위의 저온 반복 열처리시 그림 3, 4에서 보인바와 같이 2 사이클에서 Nd-rich상의 크기가 더 작고 균일하게 분포하고 Fe 함량 또한 효과적으로 감소된 것에 기인한 것으로 판단된다. 한편, 2 사이클 이후 열처리 횟수가 증가함에 따라 보자력 값은 다시 감소하기 시작하여 16 사이클까지 반복 열처리를 수행하면 반복 열처리 하기 전보다 낮은 보자력 값인 32.5 kOe가 얻어졌는데, 이는 반복적인 열처리로 인해 Nd-rich상의 크기분포는 균일해 졌으

나, 평균크기가 증가된 것이 그 원인인 것으로 판단된다.

4. 결 론

Nd-Fe-B 소결자석을 350°C~450°C 온도구간에서 반복적인 열처리를 수행한 결과 Nd-rich상에 존재하는 Fe의 함량이 반복 열처리 전 약 16%에서 열처리 후 4% 정도로 약 12%P가 감소하였음을 확인하였다. 또한 2~4 사이클 열처리 한 시편이 가장 균일한 미세구조를 가지고 있었으며 보자력 값 역시 가장 큰 값을 나타내었다. 2 사이클 열처리한 시편의 보자력 값은 약 35 kOe를 나타내어 열처리 전 시편에 비해 약 2 kOe 정도 높은 값을 가졌다. 따라서 특정 온도구간에서 적절한 횟수의 반복적인 열처리에 의한 미세구조 제어를 통하여 보자력 값을 향상시킬 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 2008년도 지식경제부 지원의 소재원천 기술개발사업에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Tpgawa and Y. Matsuura: J. Appl. Phys., **55** (1984) 2083.
- [2] Y. Kanejo, F. Kuniyoshi and N. Ishigaki: J. Alloys and Compds., **408-412** (2006) 1344.
- [3] M. Toshiyaki: Japan Patent No. 2,665,590 (1997).
- [4] M. Toshiyaki: Japan Patent No. 2,745,042 (1998).
- [5] Y. Hirose, H. Hasegawa, S. Sasaki and M. Sagawa: Proceeding of the 15th workshop on Rare earth magnets and their applications, (1998) 77.
- [6] W. Rodewald, B. Wall, M. Katter, K. Ustuner and S. Steinmetz: Proceeding of the 17th workshop on rare earth magnets and their applications, (2002) 25.
- [7] D.H. Kim: Korea Patent No. 0524827 (2005).
- [8] D.H. Kim, D. Y. Jang, B. K. Kang: Korea Patent No. 0543582 (2006).
- [9] D. H. Kim, B. K. Kang, D. Y. Jang, Andrew S. Kim, S. M. Kim and T. S. Jang: J. Kor. Mag. Soc., **13** (2003) 182.
- [10] 김동환: 완전이방화에 의한 초고특성 Nd계 희토류 영구자석 개발에 관한 연구 (2007).
- [11] J. Fidler, T. Schrefl, S. Sasaki and D. Suess: Jpn. Inst. Metal., **14** (2000) S45.
- [12] W. Sprengel, S. Herth, V. Barbe, H.-E. Schaefer, T. Wejrzanowski, O. Gutfleisch and R. Wrschum: J. Appl. Phys., **98** (2005) 074314.