(Nd, Dy)-Fe-B 분말의 소결특성 및 상변화 연구

김세훈 · 김진우 · 김영도*
한양대학교 신소재공학과

Sintering Behavior and Phase Analysis of (Nd, Dy)-Fe-B Powder

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

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

(Received March 19, 2010; Revised April 8, 2010; Accepted April 16, 2010)

Abstract In this study, the sintering behavior of (Nd, Dy)-Fe-B powder which fabricated by strip-casting was investigated with various sintering temperatures and holding times. The relative density over 99% could be obtained by both sintering at 1070°C for 1h and sintering at 970°C for 20h. The grain growth was observed in sintered specimen at 1050°C compared to one at 970°C. The isothermal sintering process below 1000°C led to suppress grain growth showing the improved magnetic properties. The phase transformation of Nd-rich was confirmed by X-ray diffraction pattern.

Keywords : Nd-Fe-B magnets, Isothermal sintering, Non-isothermal sintering, Phase transformation

1. 서 론

Nd-Fe-B계 소결자석은 일반적으로 강자성상인 Nd₂Fe₁₄B상과 비자성상인 Nd-rich 계면상으로 이루어져 있어 Nd-rich가 액상인 영역에서 액상소결을 통해 제조되며, 가정, 산업, 군사목적용의 소형, 고성능, 경량화를 위한 필수적인 전기, 전자 부품용 소재로서 [1, 2] 다양한 분야에서 사용되고 있다. 하지만, 큐리 온도가 낮고 높은 온도에서 자기적 성능의 열화가 심하게 진행된다는 단점이 있기 때문에 최근 그 수요가 큰 폭으로 증가될 것으로 예상되는 하이브리드/전기자동차의 구동모터용으로서의 응용이 제한되어 왔다. 따라서 최근에는 Nd-Fe-B계 소결자석의 보자력을 높임으로서 200°C 이상의 높은 온도에서도 구동모터에 필요한 최소한의 보자력을 유지 할 수 있도록 하는 연구가 진행 중이다[3, 4].

Nd-Fe-B계 소결자석은 핵생성형(nucleation type) 보자력 기구를 가지고 있다고 알려져 있으며, 그 보자력은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다[5].

$$\mu H_c = \alpha H_A - N_{eff} M_s \quad (1)$$

여기서 α 는 결정립계나 표면 부근의 결함에 의한 자기이방성의 저하를 나타내는 상수이고, H_A 는 이방성장(anisotropy field; $2K_1/M_s$), N_{eff} 는 반자계 계수(demagnetizing parameter), M_s 는 포화자화(saturation magnetization)를 나타낸다. 이러한 핵생성형 영구자석은 식 (1)에서와 같이 H_A 의 크기에 큰 영향을 받는다. 따라서, 기존의 고보자력 Nd-Fe-B계 소결자석의 경우 높은 보자력을 얻기 위해 Nd₂Fe₁₄B(73 kOe)보다 2배 이상 큰 H_A 를 가지는 Dy₂Fe₁₄B(150 kOe), Tb₂Fe₁₄B(220 kOe) 등을 형성하기 위한 Dy, Tb 등의 중희토류(heavy rare earth) 원소를 소량 첨가하여 왔다. 그러나 최근에 중희토류 자원의 희소성으로 인해 중희토류 저감의 필요성이 대두되면서, 중희토류 첨가량을 최소화하면서 보자력 특성을 유지하기 위하여, 미세구조의 제어를 통해 α 를 높이고 N_{eff} 를 낮추는 연구가 활발히 진행되고 있다[6-10]. 이와 더불어 Nd-Fe-B계 소결자석의 강자성상인 Nd₂Fe₁₄B의

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

결정립 크기를 감소시키는 노력도 시도되고 있는데, 이는 한 개의 결정립에 다수의 자구가 형성되는 다자구 영역에서는 보자력의 입자크기 의존성이 실험적으로 다음의 식을 따르기 때문이다[11].

$$H_c = a + \frac{b}{D} \quad (a, b \text{는 상수, } D \text{는 결정립 크기}) \quad (2)$$

식 (2)의 보자력과 결정립 크기간의 관계는 결정립 크기가 단자구($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 의 경우 약 200 nm)의 크기가 될 때까지 유효하지만 희토류 원소의 큰 산소친화력에 의한 산화, 미세입자의 큰 보자력으로 인한 이방화의 어려움, 액상소결 중 결정립 성장 이 큰 폭으로 일어나는 등의 문제로 인해 연구에 난항을 겪고 있다.

이에 본 연구에서는 비등온/등온 소결을 통해 고보자력 (Nd,Dy)-Fe-B 자성분말의 소결거동과 각 온도에 따른 상변화 분석을 통해 결정립 성장을 최소화하고 균일한 미세구조를 가지는 최적의 소결조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 $\text{Nd}_{11}\text{Dy}_4\text{Fe}_{76.5}\text{TM}_{2.5}\text{B}_6$ (TM=Co, Cu, Al, Nb; at.%)의 조성을 가지도록 Nd, Dy, Fe, Fe_3B 를 혼합하고 1600°C에서 용해한 후 스트립캐스터를 통해 급속냉각하여 두께가 약 0.2~0.3 mm인 합금스트립을 제조하였다. 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 미소균열을 형성시켜 젯 밀링 시 쉽게 분쇄되고 분쇄된 입자가 단결정을 가질 수 있도록 하였다. 수소/탈수소 처리한 스트립을 젯 밀링한 후 분급기를 통해 분급함으로써 평균입경 약 5 μm 입자크기를 갖는 분말로 제작하였다. 이렇게 제조된 분말은 약 1.2 ton/cm²의 압력으로 일축자장성형을 한 후, 10⁻⁶ torr 이하의 진공 분위기에서 700°C부터 1100°C까지 소결온도를 증가시켜 유지시간 없이 비등온(non-isothermal) 소결을 진행하였다. 또한, 비등온 소결한 각각의 온도에서 최대 20시간까지 유지시간을 두어 등온(isothermal) 소결을 진행함으로써 (Nd, Dy)-Fe-B 분말의 비등온/등온에서의 소결거동을 관찰하였다. 이 때 승온속도는

10°C/min으로 고정하였으며, 냉각속도는 60°C/min 이상으로 냉각하였다. 분말 및 소결 시편의 상분석 및 미세조직 관찰은 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer; XRD), 에너지 분산형 X-선 분광기(Energy dispersed X-ray spectroscopy; EDS)와 주사전자현미경(Scanning electron microscopy; SEM)을 이용하였으며 입도분석기(Particle size analyzer; PSA)를 통하여 분말의 입도분석을 실시하였다. 또한 소결시편의 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였고, 결정립 크기를 측정하기 위하여 시편을 연마한 후 단면을 관찰하여 이미지 분석을 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 Nd-Fe-B 삼원계 상태도에서 Nd:B의 함량비가 2:1인 선의 수직 단면을 나타낸 상태도이다. 그림에서 화살표로 표시된 선은 본 연구에서 사용된 합금조성에 해당하는 영역을 나타낸다. $\text{Nd}_{11}\text{Dy}_4\text{Fe}_{76.5}\text{TM}_{2.5}\text{B}_6$ 합금을 용해시켜 분말을 제조함에 있어 냉각 중에 상태도상의 γ -Fe 영역을 지나며 γ -Fe가 생겨 최종적으로 자성특성을 저해시키는 α -Fe 편석이 형성되지 않도록 급속냉각방식인 스트립캐스팅을 통해 합금스트립을 제조하였고, 젯 밀링 공정을 통해 스트립을 분쇄한 후 분급기를 통해 분급된 분말 얻었다. 이렇게 제조된 분말의 이미지와 입도분석 결과를 그림 2에 나타내었다. 입도분석 결과 (Nd, Dy)-Fe-B 자성분말의 평균입도는 약 5 μm 이고 1~10 μm 의 넓은 입도

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

(a)

(b)

Fig. 2. (a) SEM image and (b) particle size distribution of jet-milled (Nd, Dy)-Fe-B powder.

분포를 가지는 것으로 확인되었는데 이는 1 μm 정도의 미세한 입자의 경우 EDS 결과 Nd의 함량이 큰 Nd-rich가 대부분으로 Nd₂Fe₁₄B 분말의 표면에 붙어 있던 미세한 Nd-rich가 떨어져 나가 형성된 것으로 판단된다. 이러한 입도분포를 가지는 분말의 소결특성을 관찰하기 위해 1.2 ton/cm²의 압력으로 일축성형하여 약 58%의 상대밀도를 가지는 (Nd, Dy)-Fe-B 분말 성형체로 제조한 후, 700~1100°C까지 10°C/min으로 승온하여 비등온 소결을 실시하였다. 소결된 소결체를 냉각하여 얻은 상대밀도와 평균 결정립 크기를 측정하여 그림 3에 나타내었다. 이 결과로부터 약 700°C의 온도에서부터 상대밀도가 증가하기 시작하여 950°C 이상에서 밀도 증가가 확연히 나타나며, 결정립 크기의 경우 1000°C 이상의 온도에서부터 입자성장이 일어나기 시작해 1070°C 이상에서 급격한

Fig. 3. Relative density and grain size changes of non-isothermal sintered (Nd, Dy)-Fe-B.

입자 크기 증가가 관찰된다. 1100°C 소결의 경우 약 7.3 μm의 평균 결정립 크기로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 700°C 소결의 이러한 결과는 그림 1의 상태도 상에서도 확인할 수 있듯이 665°C 이상에서 액상이 형성되고 Nd₂Fe₁₄B상과 Nd-rich간의 젖음특성(wettability)이 좋음[12]에도 불구하고 액상량이 적어 치밀화는 거의 일어나지 않으나, 950°C 이상으로 온도가 올라가면 생성되는 액상량이 많아지고 액상의 유동도도 상대적으로 높아 치밀화가 가속되기 때문인 것으로 판단된다. 또한, 1070°C 이상에서 결정립 크기가 크게 증가하는 경향을 보이는 것은 소결체의 치밀화가 진행됨에 따라 내부에 고립기공의 형성으로 인해 치밀화가 느려지고 열에너지의 대부분을 입자성장에 소모하기 때문인 것으로 판단된다. 그림 4는 유지시간을 주지 않은 비등온 소결조건의 각 온도별 소결체의 파단면 SEM 이미지로서 앞서 언급한 소결진행 과정을 뒷받침 해주고 있다. 700°C 파단면의 경우 초기 분말의 거친 표면이 거의 유지되어 액상이 거의 형성되지 않았고 900°C의 경우 액상이 분말표면에 고르게 분포하며 분말간에 목(neck)을 형성하고 있는 것을 확인할 수 있다. 950°C 파단면 이미지에서는 불규칙하던 입자 모양이 각진 형태로 변화되어 소결이 진행 중임을 알 수 있고 1000°C부터 본격적인 소결 치밀화가 일어나며, 1050°C 이상에서 초기 관찰되지 않던 10 μm 이상의 큰 결정립들이 관찰됨에 따라 치밀화보다 입자성장이 주도적으로 일어나는 것을 확인할 수 있다.

그림 5는 각 온도별로 유지시간을 0~20시간까지 유지하여 밀도를 측정한 결과로 액상량이 적은

Fig. 4. Fracture surface morphologies of non-isothermal sintered (Nd, Dy)-Fe-B: sintered at (a) 700°C, (b) 900°C, (c) 950°C, (d) 1000°C, (e) 1050°C and (f) 1100°C.

700°C에서는 20시간까지 유지시간을 주어도 밀도 증가는 4% 미만 증가하는데 그쳤으나 950°C에서 20시간 유지한 경우는 상대밀도가 94%로서 크게 증가하였으며 970°C 이상의 온도에서는 유지시간에 따라 진밀도에 도달하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 700°C의 경우 액상량이 초기 치밀화 거동에는 크게 영향을 미치지 못할 정도로 적고 970°C의 경우 액상의 유동도는 충분히 높지 않으나 액상량이 풍부하기 때문에 유지시간이 길어짐에 따라 진밀도를 얻을 수

있는 것으로 설명할 수 있다. 970°C 유지시간별 소결체의 파단면 사진을 그림 6에 나타내었다. 970°C에서 0~1시간 유지한 경우는 액상에 의한 입자간 목형성과 치밀화가 주로 일어나고 입자가 각진 형태로 변화되어 가는 것을 확인할 수 있으며, 5시간 유지한 시편은 치밀화가 거의 완료되어 고립기공을 채우는 소결후기 단계에 있는 것으로 보인다. 이후 유지시간이 길어질수록 고립기공이 소멸되는 단계가 진행되며 최종 20시간 유지한 시편의 경우 상대밀도

Fig. 5. Relative density changes of sintered (Nd, Dy)-Fe-B as a function of holding time.

99.9%를 얻어 소결이 완료된 상태임이 확인되었고, 평균 결정립 크기도 약 $5.5\ \mu\text{m}$ 로 측정되어 상대밀도 98.5%를 가지는 1070°C의 비등온 소결체의 평균 결정립 크기인 $5.8\ \mu\text{m}$ 보다도 작은 결정립 크기를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 7. XRD patterns of (Nd, Dy)-Fe-B sintered body with various sintering temperatures.

그림 1에 나타난 Nd-Fe-B 삼원계 상태도 상에서 1040°C 이하의 온도에서 $\eta(\text{Nd}_{11}\text{Fe}_4\text{B}_4)$ 상이 출현하는 것을 볼 수 있는데, 이는 본 연구에서 소결을 실시한 온도 범위인 700~1100°C 사이에 존재하고 있어 온도 조건에 따라 상변화가 있을 것으로 예상할

Fig. 6. Fracture surface morphologies of sintered (Nd, Dy)-Fe-B via isothermal sintering at 970°C: (a) without holding time, (b) 1h, (c) 5h and (d) 20h.

석을 실시하였으며, 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 이 때 각 온도 조건으로 소결된 시편을 분쇄하는 과정을 거쳐 등방성 분말로 만든 후 XRD 분석을 하였다. 이는 자장성형에 의해 이방화된 성형체를 소결할 때 온도조건에 따라 시편의 이방성이 분산될 경우 다른 시편에서 관찰되지 않는 피크가 관찰되는 것을 방지하기 위함이다. XRD 분석결과 예상된 것처럼 950°C에서 $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 피크가 분명하게 관찰되었으며 소결온도가 증가할수록 피크 강도가 줄어드는 것을 알 수 있다. 그러나 1050°C 이상에서도 매우 작긴 하나 $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 피크들이 확인되는데 이는 소결 후 냉각속도가 충분하지 않아 냉각되는 과정에서 생성된 것으로 판단된다. $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ 상은 B-rich상으로 알려져 있으며 Nd-rich와 같이 Nd-Fe-B계에서 나타날 수 있는 대표적인 비자성상으로서 소결체의 자성특성에는 큰 영향을 미치지 않을 것으로 판단되나 일반적으로 삼중점(triple junction)에 형성되므로 결정립 성장 등에 영향이 예상됨에 따라 이에 대한 상세한 분석이 요구된다.

4. 결 론

고보자력 (Nd, Dy)-Fe-B 소결자석의 제조를 위한 최적의 소결조건을 제시하기 위해 비등온/등온 소결 조건에 따른 미세조직과 상변화 특성에 대해 고찰하였다. 10^{-6} torr 이하의 진공분위기에서 10°C/min의 승온속도로 1050°C 이상에서 소결할 경우 짧은 시간에 진밀도를 얻는 것이 가능하나 소결후기 단계에서 상대적으로 높은 온도로 인해 입자 성장이 크게 일어나게 된다. 이에 반해 970°C의 온도로 장시간 유지하여 소결할 경우 소결 시간이 길지만 평균결정립 크기가 5.5 μm 로 초기 분말 입도인 5 μm 에서 크게

성장하지 않는 결과를 가져와 보자력특성 향상에 기여할 것으로 판단된다.

감사의 글

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

참고문헌

- [1] D. Brown, B.-M. Ma and Z. Chen: J. Magn. Magn. Mater., **248** (2002) 432.
- [2] S. H. Kim, Y. D. Kim and T. S. Jang: J. Korean Powder Metall. Inst., **15** (2008) 263 (Korean).
- [3] H.-S. Kim, S. H. Kim, J. W. Kim and Y. D. Kim: J. Korean Powder Metall. Inst., **17** (2010) 1 (Korean).
- [4] S. H. Kim, H.-S. Kim, D. H. Kim and Y. D. Kim: J. Korean Powder Metall. Inst., **15** (2008) 531 (Korean).
- [5] S. J. Chu: Ultra-strong permanent magnet materials, Ulsan Univ. Pub., Ulsan, (1999).
- [6] D. Lemarchand, P. Vigier and B. Labulle: IEEE Trans. Magn., **26** (1990) 2649.
- [7] Y. Shinba, T. J. Konno, K. Ishikawa and K. Hiraga, J. Appl. Phys. **97** (2005) 053504.
- [8] F. Vial, F. Joly, E. Nevalainen, M. Sagawa, K. Hiraga and K. T. Park: J. Magn. Magn. Mater., **242-245** (2002) 1329.
- [9] M. Matsuura, S. Sugimoto, R. Goto and N. Tezuka: J. Appl. Phys. **105** (2009) 07A741.
- [10] R. Ramensh, G. Thomas and B. M. Ma: J. Appl. Phys., **70** (1991) 6453.
- [11] B. D. Cullity: Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley, London, (1972).
- [12] S. Nishio, R. Goto, M. Matsuura, N. Tezuka and S. Sugimoto: J. Jpn. Inst. Met., **72** (2008) 1010.