Cu 첨가에 따른 Nd-Fe-B strip cast의 미세조직과 자기적 특성의 상관관계

박송이 · 김태훈 · 이성래* · 김동환^a · 남궁석^b · 장태석^b
고려대학교 신소재공학과, ^a한국기계연구원 부설 재료연구소,
^b선문대학교 하이브리드공학부

Effect of Cu Content on Microstructural and Magnetic Properties of a Nd-Fe-B Strip Cast

Song-E Park, Tae-Hoon Kim, Seong-Rae Lee*, Dong-Hwan Kim^a,
Seok Namkung^b, and Tae-Suk Jang^b

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-713, Korea

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

^bDepartment of Hybrid Engineering, Sunmoon University, Asan 336-708, Korea

(Received December 30, 2010; Revised January 24, 2011; Accepted January 31, 2011)

Abstract Effect of Cu content on microstructural and magnetic properties of a $(\text{Nd}_{26.06}\text{Dy}_{6.51})\text{Fe}_{61}\text{Cu}_x\text{B}_{0.97}$ (wt.%), ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) strip-cast was studied. The average inter-lamellar spacing in the free surface and wheel side of the strip cast increased as the Cu content increases. The grain uniformity, the grain alignment, and (00L) texture of the strip cast increased with Cu contents up to 0.4 wt.%. These microstructural changes were attributed to the decrease of the effective cooling rate of the melted alloy caused by the decrease of the melting temperature of resulting from Cu addition. Coercivity and remanence were increased because of the grain alignment and (00L) texture improvement with Cu contents up to 0.4 wt.%.

Keywords : Nd-Fe-B strip-cast, Effect of Cu content, Microstructure, Magnetic properties

1. 서 론

최근 세계적으로 환경문제와 관련되어 자동차 시장에서는 석유 연료가 아닌 모터로써 구동 가능한 하이브리드 자동차, 전기자동차에 대한 개발이 각광받고 있다. 하이브리드 자동차 모터에 사용되는 현재까지의 에너지 변환 효율이 가장 강한 자성체는 Nd-Fe-B 영구 자석이다. Nd-Fe-B 영구 자석을 하이브리드 자동차의 모터에 적용할 때에는 모터의 작동 온도 범위 내에서 최대한의 보자력이 유지되어야 한다. 그러나 Nd-Fe-B 영구 자석은 하이브리드 자동차의 작동 온도 범위인 200~220°C에서 모터로써의 충분한

보자력을 내지 못한다. 따라서 모터의 작동 온도 범위에서 안정적으로 기능을 발휘할 수 있도록, 상온에서의 보자력을 향상 시키거나, 온도가 상승함에 따른 보자력의 감소율을 낮춰야 한다[1].

Nd-Fe-B 소결자석의 보자력을 향상시키기 위해서는 소결자석을 구성하는 각 상을 균질하게 제어하고 미세한 결정립이 분포하도록 하는 미세조직 제어가 필요하다. 따라서 Nd-Fe-B 소결자석의 성질을 향상시키기 위해 스트립 캐스팅법으로 소결자석용 합금을 제조하고 Nd, Fe, B와 치환될 수 있는 여러 가지의 치환원소를 소량 첨가하는 방향으로 연구가 진행되고 있다. 연구 초반에는 큐리 온도를 높이기

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-3290-3270; E-mail : kumetsrl@korea.ac.kr]

위해 Co이 첨가되었지만 보자력이 감소하였다[2]. Dy의 첨가는 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 의 Nd와 치환되어 주상의 이방성 에너지를 증가시켜 보자력을 향상시킨다[3, 4]. 하지만 Dy는 매장량이 많지 않아 가격이 비싸므로 Dy의 첨가를 최소화시키면서 높은 보자력을 얻을 수 있는 방법이 필요한데, 그 중 하나가 Cu의 첨가이다. 기본적으로 Cu의 첨가는 큐리 온도와 보자력을 향상시킨다. Cu를 첨가하면, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 구조의 격자상수를 증가 시키는데, 격자 상수가 증가하면 Fe원소간의 강자성 결합성을 증가시켜서 큐리 온도가 향상 된다[5]. 또한 소결 후 열처리를 하였을 때, Nd-rich상의 용융점을 낮춰서 균질하고 연속적인 결정립계를 형성시킨다. 이러한 미세구조의 변화는 인접한 주상간의 고립도를 증가시킴으로써 교환 결합을 억제 하고 보자력을 향상 시킨다[6-8].

본 연구에서는 고보자력 소결자석을 위한 스트립 캐스트 합금 미세조직의 최적화를 위하여, Cu의 함량(0.2~0.5 wt.%)을 변화시키면서 스트립 캐스팅 법으로 합금을 제조한 후, Cu의 첨가가 가져오는 스트립 캐스트 합금의 미세구조 변화와 상변화를 관찰하고 그것에 따른 자기적 특성의 상관관계에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 조성 변화에 따른 상, 조직 및 자기특성의 변화를 조사하기 위하여 ($\text{Nd}_{2.6,06}\text{Dy}_{6.51}$) $\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Cu}_x\text{B}_{0.97}$ ($x=0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ wt.%) 조성의 합금을 선택하였다. 스트립 캐스트 제조를 위한 모합금들은 고순도 원료(Fe, Co, Cu 등 : 99.9% 이상, Nd, Dy : 99.9%, B : 99.5%)를 사용하여 알곤 분위기하에서 arc melting 하였고, 후에 스트립 캐스터를 통해 휠 속도 2 m/s에서 급속 냉각 하여 스트립 캐스트를 제조하였다. 스트립 캐스트의 조직변화를 관찰하기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscope, JXA-8500F)을 이용하여 backscattered 상으로 표면 쪽 및 휠 쪽과 단면을 관찰하였다. 또 EPMA(JXA-8500F, Electron Probe Micro Analyzer)와 XRD(Cu $\text{K}\alpha$, Rigaku Model D/MAX-2500V/PC, X-Ray Diffraction)를 이용하여 표면 쪽(free surface side) 및 휠 쪽(wheel side)의 상변화 및 상분포를 조사하였다. XRD 측정 시, Scanning speed는 4°/min이었고, 20

범위는 20°~80° 까지 었다. 스트립 캐스트의 자기적 특성은 VSM(LAKESHORE, Vibrating Sample Magnetometer)을 이용하여 측정하였다. 이때 최대 인가 자기장은 10 kOe였고, 자기장은 스트립 캐스트 표면에 평행하게 인가하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Cu 함량에 따르는 스트립 캐스트의 표면 쪽과 휠 쪽의 SEM 사진을 나타내었고, 그림 2(a)는 Cu 함량에 따르는 그림 1에서 측정한 스트립 캐스트의 평균 라멜라 간격의 변화를 보여준다. Cu 함량이 증가할수록 라멜라 간격이 증가하고 휠 쪽의 라멜라 간격이 표면 쪽의 라멜라 간격에 비해 더 작다. Cu 함량이 증가하면 용융점이 감소하여 유동성

Fig. 1. Back scattered electron micrographs of the free surface and wheel side of the strip-casts ($\text{Nd}_{2.6,06}\text{Dy}_{6.51}$) $\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Cu}_x\text{B}_{0.97}$ (a) $x = 0.2$, (b) $x = 0.3$, (c) $x = 0.4$, and (d) $x = 0.5$.

Fig. 2. (a) Variation of average inter-lamellar spacing and (b) difference of the maximum and the minimum inter-lamellar spacing at the free surface and wheel side of strip-casts $(\text{Nd}_{26.06}, \text{Dy}_{6.51})\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Cu}_x\text{B}_{0.97}$ as a function of the Cu content.

이 증가하게 되고 유효냉각속도가 감소함으로써 온도구배가 감소하여 라멜라 간격이 증가된다[6-8]. 표

면 쪽에 비해 휠 쪽의 라멜라 간격이 더 작은 것은 스트립 캐스팅 공정 중, 낮은 온도로 냉각되어 있는 휠의 표면에 고온의 스트립 캐스트 합금 용탕이 분사되면 휠 쪽이 표면 쪽보다 빠른 속도로 응고되면서 핵생성 속도가 크고 입자가 성장될 충분한 시간이 주어지지 않기 때문에 보다 작은 라멜라 간격을 가지게 된다[9]. 그림 2(b)는 각 Cu 함량에 따르는 최대 라멜라 간격과 최소 라멜라 간격의 차, 즉 미세구조의 균질도를 보여준다. 그 차이가 감소하는 것은 미세구조의 균질도가 증가하는 것을 의미한다. 따라서 Cu 함량에 따라 결정립 균질도는 증가하다가 0.5 wt.% Cu 함량에서 감소한다. 또한 휠 쪽이 표면 쪽에 비해 결정립이 미세하고 더 균질하다[10]. Cu의 함량이 높아짐에 따라 결정립계의 유동성이 증가되며, 표면 쪽은 휠 쪽보다 냉각속도가 느리므로 더 불균질한 결정립을 얻게 된다. 특히, 0.5 wt.% Cu 이상에서는 표면 쪽이 휠 쪽보다 냉각속도가 느려 입계면 유동성 증가 효과가 더 크게 나타나므로 불균질도의 증가 폭은 훨씬 크게 된다.

Fig. 3. Cross-sectional back scattered electron micrographs of the strip-casts $(\text{Nd}_{26.06}, \text{Dy}_{6.51})\text{Fe}_{\text{bal}}\text{Cu}_x\text{B}_{0.97}$ (a) $x = 0.2$, (b) $x = 0.3$, (c) $x = 0.4$, and (d) $x = 0.5$

Fig. 4. Variation of average grain alignment as a function of the Cu content.

그림 3은 Cu 첨가량에 따른 스트립 캐스트의 단면 SEM 사진이다. 스트립 캐스트의 표면에 수직한 방향으로 잘 발달된 수지상정 구조를 관찰 할 수 있다. 이는 상기한 바와 같이 스트립 캐스팅 공정 시 차가운 휠의 표면과 고온의 스트립 캐스트 합금 용탕이 접촉하면서 휠 표면에서 표면 쪽으로 올라가는 수직한 방향으로 열 흐름이 발생하는데, 이 열 흐름을 따라 스트립의 표면에 수직한 방향으로 수지상정이 발달하는 것이다[6]. Cu 함량에 따른 표면에 수직한 방향에서 정렬도의 변화는 그림 4 내의 삽입한 그림과 같이 임의로 그은 선과 라멜라와의 교차된 점의 평균 횡수를 계산하여 나타내었다. Cu량이 증가함에 따라 결정립 정렬도가 증가하지만 Cu가 0.5 wt.% 첨가된 경우의 결정립 정렬도는 감소한다. 이는 Cu 첨가량이 0.5 wt.% 이상 첨가되면 용융점이 감소하고 용탕의 유동성이 증가하여 스트립의 폭 방향으로 용탕의 흐름이 증가하면서 무질서한 열전달이 일어나기 때문이다[6-8, 11]. 이 유동성의 증가는 Nd₂Fe₁₄B 수지상정의 스트립 표면에 수직한 방향으로의 성장을 저해하는 요인으로 작용한다.

그림 5는 Cu 첨가에 따른 스트립 합금에서의 상변화와 결정 배향성의 변화를 조사하기 위해 각 스트립의 표면 쪽과 휠 쪽의 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 그림 5(a)를 보면 잘 알려진 바와 같이 자화용이 축인 C축을 따라 결정구조가 잘 발달 된 것을 확인할 수 있다[12, 13]. Cu 첨가량이 증가 할수록 스트립 표면에 수직한 <00L> 방향으로 증가하다가 0.5 wt.%에서 감소하는 것을 볼 수 있으며, 이러한

Fig. 5. XRD patterns of (a) free surface and (b) wheels side of the strip-casts ($\text{Nd}_{26.06}\text{Dy}_{6.51}\text{Fe}_{\text{bal.}}\text{Cu}_x\text{B}_{0.97}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ wt.%)).

감소는 그림 4에 나타난 결과와 같이 표면에 수직한 방향으로 발달된 수지상정 구조의 교차 점의 평균 횡수에 비례하여 일어나고 있다. 이것으로부터 Nd₂Fe₁₄B 수지상정 구조가 Nd₂Fe₁₄B의 자화용이 축 방향으로 전개되고 있음을 확인할 수 있다. 또한 휠 쪽의 정렬도 보다 표면 쪽의 정렬도가 큰데 이는 휠 쪽의 빠른 냉각 속도 때문에 핵생성 속도가 증가하므로 무방향으로 입자가 형성되어 정렬도가 감소하기 때문이다. 이 때문에 휠 쪽의 XRD 패턴에서는 발달된 (00L) 방향의 주요 피크를 관찰하기 어렵고 표면 쪽과 달리 휠 쪽에서는 주상의 (212), (301), (311), (412) 방향 피크가 관찰되면서 표면 쪽보다 휠 쪽이 복잡한 패턴을 가진다. 이는 스트립 캐스팅 공정 시 휠과 휠 쪽 간의 마찰로 인하여 C 축으로의 발달이 잘 유지되지 않기 때문이다. 그림 5(b)에서 주상의 (301) 피크를 보면, Cu 함량이 증가함에 따라 낮은 각도로 피크의 이동을 확인할 수 있다. 이는 Cu 함량이 증가됨에 따라 격자 상수가 증가한 것을 나타내며, 격자 상수가 증가함으로써 큐리 온도의 증가를 예상 할 수 있다[5].

그림 6은 자기적 특성을 분석한 결과이다. 잔류자화와 보자력은 Cu 첨가량이 증가할수록 증가하고,

Fig. 6. Variation of magnetic properties as a function of the Cu content.

Cu 첨가량 0.5 wt.%에서 감소하는 경향을 보인다. Cu 첨가 0.4 wt.%까지의 유동성 증가는 긍정적인 영향을 미쳐 보자력과 잔류자화의 향상을 이끈다. Cu가 첨가됨으로써 역자구를 형성하는 핵생성 사이트를 억제하고 결정립계를 향상시키게 된다. 향상된 결정립계는 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 주상 간의 고립을 증가시켜 교환 결합을 감소시킨다. 또한 0.4 wt.%까지의 균질도 증가로 보자력의 향상을 이끈다. 잔류자화는 Cu 첨가 0.4 wt.%까지 결정립의 정렬도와 (00L) 우선 방위가 증가함으로써 향상된다.

4. 결 론

Cu 함량에 따르는 스트립 캐스트의 미세구조와 자기적 특성의 변화에 대해 연구하였다. Cu 함량이 증가함에 따라 스트립의 표면 쪽과 휠 쪽의 평균 라멜라 간격이 증가했다. 결정립 균질도는 Cu 첨가량이 0.2, 0.3, 0.4 wt.%일 때 증가하였으며 0.5 wt.%에

서는 감소하였다. 또한 스트립의 표면에 수직인 방향을 따라 성장하는 결정립 정렬도와 (006) 우선 방위 발달도 Cu 첨가 0.4 wt.%까지 증가하고 그 이상에서는 감소하였다. 이러한 미세구조의 변화는 Cu 첨가가 용융점을 낮추어 유동성을 증가시키고 또한 유효냉각속도를 감소시키기 때문에 나타난다.

참고문헌

- [1] H. Nagata and M. Sagawa: Proc. 17th Int. Workshop on REPM and their Applications, (2002) 354.
- [2] J. Fidler and J. Bernardi: J. Appl. Phys., **70** (1991) 6456.
- [3] B. M. Ma, K. S. V. L. and Narasimhan: IEEE Trans. Magn., **22** (1986) 916.
- [4] S. Namkung, Y. H. Lee, M. K. Kim and T. S. Jang: J. Kor. Powder Metall. Inst., **17** (2010) 359 (Korean).
- [5] A. Kowalczyk and A. Wrzeciono: J. Magn. Magn. Mater., **74** (1988) 260.
- [6] W. F. Li, T. Ohkubo, T. Akiya, H. Kato and K. Hono: J. Mater. Res., **24** (2009) 413.
- [7] S. Nishio, S. Sugimoto, R. Goto and M. Matsuura: Mater. Trans., **50** (2009) 723.
- [8] R. Goto, S. Nishio, M. Matsuura and N. Tezuka: IEEE Trans. Magn., **44** (2008) 4232.
- [9] J. Bernardi, J. Fidler, M. Sagawa and Y. Hirose: J. Appl. Phys., **83** (1998) 6396.
- [10] R. Gholamipoura, A. Beitollahib, V. K. Marghussianb and T. Ohkubo: Physica B., **398** (2007) 51.
- [11] D. H. Lee, T. S. Jang, D. H. Kim and A. S. Kim: J. Kor. Magn. Soc., **14** (2004) 196 (Korean).
- [12] Z. Ming-gang, W. Hui-jie, L. Wei and L. Zheng-bang: Proc. 19th Int. Workshop on REPM and their Applications, 119.
- [13] D. Li, S. Suzuki, T. Kawasaki and K. Machida: Jpn. J. Appl. Phys., **47** (2008) 7876.