방전 플라즈마 소결을 이용한 (Nd,Dy)-Fe-B 영구자석의 자성 특성 및 소결 거동

송선용 · 김진우 · 김세훈 · 김영도*

한양대학교 신소재공학과

Magnetic Properties and Sintering Behavior of (Nd,Dy)-Fe-B Permanent Magnet by Spark Plasma Sintering

Sun Yong Song, Jin Woo Kim, Se Hoon Kim, and Young Do Kim*

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

(Received January 20, 2012; Revised February 3, 2012; Accepted February 15, 2012)

Abstract Magnetic properties and the microstructures of magnets prepared by spark plasma sintering were investigated in order to enhance magnetic properties by grain size control. Nd-Fe-B magnets were fabricated by the spark plasma sintering under 30 MPa at various temperatures. The grain size was effectively controlled by the spark plasma sintering and it was possible to make Nd-Fe-B magnets with grain size of 5.9 μm .

Keywords: (Nd,Dy)-Fe-B magnets, Spark plasma sintering, Grain size, Coercivity

1. 서 론

영구자석은 자동차, 항공기, 전자산업의 발달과 더불어 가정 및 산업에서 폭넓게 이용되고 있다. 특히 영구자석 중 희토류 자석은 최근 하이브리드 및 전기자동차와 같은 친환경 자동차의 구동모터와 풍력발전용 터빈용으로의 수요증가와 함께 크게 주목받고 있다[1]. 뿐만 아니라 구동모터 외에도 자동차 내 각종 전장모터의 성능을 개선하여 자동차의 경량화/소형화가 가능하다. 특히 구동모터에 들어가는 고성능 (Nd,Dy)-Fe-B계 자석은 이방성 소결자석으로, 자장성형 후 소결 공정과 열처리 공정을 거쳐 제조되고 있다. 이러한 공정으로 제조된 (Nd,Dy)-Fe-B계 소결자석은 강자성상인 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상과 비자성상인 Nd-rich상, NdFe_4B_4 상 등이 존재한다[2]. 이러한 상중에서 Nd-rich상은 결정립계(Grain Boundary Phase) 및 삼중점(Triple Junction Phase)에 존재하게 되며, 소결시 액상으로 존재하게 되어 소결 치밀화를 이루게 된다. 액상 소결로 제조되는 (Nd,Dy)-Fe-B계 소결자석은 일반적으로 등온소결 공정(1000~1100°C)을 통해 제조된다. 그러나 등온소결 공정은

고온에서 장시간 열간 공정을 거치기 때문에 입자성장에 의해 자기특성, 특히 보자력이 감소한다[3]. 따라서, 고온에서의 오랜 시간 노출을 억제하고 짧은 시간 내에 영구자석을 제조할 수 있는 방법에 대한 연구들이 진행되고 있다. 그 중 현재까지 활발하게 연구되고 있는 최적의 방법으로 방전 플라즈마 소결법(Spark plasma sintering)이 있다. 방전 플라즈마 소결법은 시료자체에 DC 전류를 흘려주어 입자간의 방전을 유도하는 동시에 프레스에 의하여 압력을 가함으로써 (Nd,Dy)-Fe-B 분말로부터 영구자석을 제조하는 방법이다. 방전 플라즈마 소결법의 가장 큰 장점은 빠른 소결 속도이다. 빠른 소결 속도로 인해 결정립 성장이 일어나기 전에 소결이 완료됨에 따라 결정립 성장을 억제할 뿐만 아니라 일반적인 등온소결 공정에 비해 빠른 시간 안에 완전 치밀화가 가능하다. (Nd,Dy)-Fe-B계 소결자석에서 강자성상인 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 결정립의 크기가 단자구의 크기와 비슷할수록, 즉 결정립의 크기가 작아질수록 보자력이 증가하게 된다[4]. 그렇기 때문에 많은 연구자들이 Nd계 희토류 영구자석에서 미세구조를 제어하는 연구를 진행하고 있다[2, 7]. 이러한 연구들은 Al, Cu,

*Corresponding Author : Young Do Kim, TEL: +82-2-2220-0408, FAX: +82-2-2220-4230, E-mail: ydkim1@hanyang.ac.kr

Ga, Nb 등의 불순물 원소를 소량 첨가하여 Nd-rich상의 고른 분포를 유도하고자 하거나[5, 6, 8], milling을 통해 원료 입자의 크기를 줄이려 하고 있다[9, 10]. 이들 중에 불순물 원소를 첨가하는 방법은 Nd-rich 상의 고른 분포를 통해 자기교환작용을 억제하여 보자력을 높이는 것이 목적이며, 원료 입자 크기를 줄이는 방법은 소결 후 결과적으로 소결체의 결정립 크기를 줄이려는 것이 목적이다. 하지만 불순물 원소를 첨가할 경우 잔류자속밀도가 낮아져 전체적인 자기특성이 저하되는 경향이 있고, 또한 milling 공정을 진행하는 경우에는 원료분말의 산화로 인해 그 자기적 특성이 감소하게 되는 단점이 있다[11].

이에 본 연구에서는 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 결정립의 성장을 억제하고 보자력을 향상시키기 위해 방전 플라즈마 소결법을 적용하여 자석을 제조하였으며, 소결거동 분석 및 미세구조 변화가 자성특성에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 평균입경이 약 $5\ \mu\text{m}$ 인 $\text{Nd}_{13}\text{Dy}_2\text{Fe}_{76.2}\text{TM}_{2.8}\text{B}_6$ (TM = Co, Cu, Al, Nb; at.%) 조성의 합금 분말을 이용하였다. 이 분말을 약 120 MPa의 압력을 가하여 일축자장 성형을 한 후, 승온 속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 소결 온도 600°C 에서 1시간 동안 가소결을 실시하고, 방전 플라즈마 소결장치를 사용하여 가소결체를 승온 속도 $100^\circ\text{C}/\text{min}$, 소결 온도 $750\sim 1000^\circ\text{C}$, 유지시간 15분, 소결 압력 30 MPa, 3×10^{-3}

torr의 진공 분위기에서 소결을 실시하였다. 소결 시편의 상분석을 위해 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer; XRD), 에너지 분산형 X-선 분광기(Energy dispersed X-ray spectroscopy; EDS)를, 미세조직 관찰을 위해 주사전자 현미경(Scanning electron microscopy; SEM)을 이용하였다. 투과 전자 현미경(Transmission electron microscopy TEM)을 이용한 EDS 분석의 전처리를 위해 집속 이온 빔(focused ion beam, FIB) 처리를 하였다. 또한 소결시편의 밀도 측정은 아르키메데스법을 이용하였고, 결정립 크기를 측정하기 위하여 시편을 연마한 후 단면을 관찰하여 이미지 분석을 실시하였다. 또한 상온에서의 소결체의 자성특성을 측정하기 위하여 B-H loop tracer를 이용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 각 온도 별로 방전 플라즈마 소결을 진행하는 과정에 일어나는 수축률 변화를 나타내는 그래프이다. 일반적으로 (Nd,Dy)-Fe-B계 소결자석의 소결거동은 액상소결로써 수축이 일어나는 온도인 630°C 는 (Nd,Dy)-Fe-B계 소결자석의 비 자성상인 Nd-rich 상이 액상으로 변하는 영역으로 알려져 있다[12]. 일반적인 소결 공정에서는 $1000\sim 1100^\circ\text{C}$ 에서 수 시간 유지하는 등온소결로 제조된다고 보고 되고 있다[13]. 소결온도에 따른 수축률 변화를 측정한 결과 모든 온도 조건에서 630°C 부터 수축이 되는 것을 확인 할 수 있다.

Fig. 1. Linear shrinkage of pre-sintered samples of (Nd,Dy)-Fe-B powders at (a) 750°C, (b) 850°C, (c) 950°C, and (d) 1000°C.

Fig. 2. Backscattered electron images of the (Nd,Dy)-Fe-B magnets prepared by spark plasma sintering at (a) 750°C, (b) 850°C, (c) 950°C, and (d) 1000°C.

소결온도 750°C(a), 850°C(b) 그리고 950°C(c)에서는 승온 공정중 뿐만 아니라 유지시간 공정 동안에도 수축이 일어났다. 이는 750~950°C의 소결 온도에서는 유지시간이 증가하여도 완전 치밀화가 일어나지 않기 때문인 것으로 판단되며 지속적으로 수축이 일어나는 것이 관찰되었다. 그러나, 1000°C(d)에서의 수축률 곡선을 보면, 유지시간 동안 수축이 일어나지 않고 초기 길이의 15.2%의 수축률을 보여 완전 치밀화가 이루어진 것으로 판단된다.

그림 2는 각 온도별로 유지시간 15분 동안 방전 플라즈마 소결을 한 소결체의 SEM 단면도이다. 그림 (a)는 소결온도 750°C에서 소결된 시편이다. 목형성이 시작되는 형상이 나타났으며, 내부 기공이 잔존하였다. 4개의 시편 중 상대밀도 82.7%로 가장 낮은 밀도를 나타내었다. 850°C(b)에서 소결된 시편은 보다 치밀화가 이루어 졌으나, 열린 기공이 남아 있어 약 89%의 상대밀도를 나타내었다. 950°C(c)에서 소결된 시편부터는 상대밀도 96% 정도로 폐 기공이 형성되기 시작하였다. Nd-Fe-B 소결자석의 액상소결에서 상대밀도 96%가 갖는 의미는 Nd-rich상이 액상으로 응집 후 재분배 단계를 거쳐 시편 전체에 걸쳐 잔류 기공이 균일하게 분포된 상태를 의미하며, 1000°C(d)에서 소결된 시편의 상대 밀도인 99%는 상기 단계에서 남아있는 고립기공들이 Nd-rich 액상으로 채워짐으로써 완전치밀화가 이루어진 단계이다[14].

일반적으로 (Nd,Dy)-Fe-B계 소결자석을 BSE 이미지로

Fig. 3. Changes in relative density and grain size of (Nd,Dy)-Fe-B magnets fabricated by spark plasma sintering.

분석하게 되면 어두운 상은 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, 밝은 부분은 Nd-rich 상을 나타낸다[13]. 그러나 치밀화가 급격히 이루어지는 950°C(c) 이후부터는 이러한 일반적으로 나타나는 상이 아닌 다른 상으로 예상되는 새로운 상의 관찰이 확인되었다.

각 온도별 소결체의 상대 밀도와 결정립 크기를 그림 3에 나타내었다. 앞의 SEM 사진에서와 같이 소결온도가 증가함에 따라 상대밀도는 99%까지 증가한 반면에 (Nd,Dy)-Fe-B계 소결자석의 강자성상인 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상의 결정립 크기는 750°C에서 약 5.17 μm였으며, 소결온도가 증

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the (Nd,Dy)-Fe-B magnets prepared by spark plasma sintering at (a) 750°C, (b) 850°C, (c) 950°C, and (d) 1000°C.

가함에 따라 커지는 경향을 보이다 1000°C에서 약 5.9 μm 로, 초기 분말의 크기 (5.0 μm)에 비해 크게 증가하지 않았다. 뿐만 아니라 일반적인 등온 소결 공정을 거쳐 얻은 자석의 결정립 크기인 7.5 μm 에 비해 20% 정도 작아진 결정립을 얻을 수 있었다. 따라서 방전 플라즈마 소결을 통해 초기 원료분말 크기 정도의 입도를 균일하게 유지하면서 결정립 성장을 최소화하는 것이 가능하였다. 그러나 BSE 사진에서 발견된 것과 같이 제 3의 상이 출현함에 따라 방전 플라즈마 소결 중에 어떠한 상변화가 있었음이 예상된다.

진밀도를 얻은 1000°C 조건에서의 시편을 상온에서 B-H loop tracer를 이용하여 자성특성을 측정하여 표 1에 나타내었다. 보자력은 7.1 kOe, 잔류자속밀도는 0.6 T 그리고 (BH)max 값은 11 MGOe로 기존 경우에 비해 매우 낮은 자성특성을 나타내었다[13]. 이러한 자성특성이 나타나는 이유에는 여러가지 이유가 있을 수 있다. 따라서 이를 분석하기 위하여 XRD와 TEM 분석을 실시하였다.

그림 4에서는 각 온도별 소결체의 상분석을 위한 XRD 패턴을 나타내었다. 분석 결과를 통해 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (B-rich) 상과 Nd-rich 상의 존재를 확인하였다. 또한 방전 플라즈마 소결은 압력을 가하면서 소결이 진행되기 때문에 이 과정 중 배향 틀어짐의 가능성이 존재할 수도 있다. 본

Table 1. Magnetic properties, density and grain size of the (Nd,Dy)-Fe-B magnets prepared by spark plasma sintering at 1000°C

Sintering process	H_c (kOe)	Br(T)	(BH)max (MGOe)	ρ (g/cm^3)	Grain size (μm)
SPS 1000°C	7.1	0.6	11	7.65	5.9

Fig. 5. (a) STEM image of the B-rich phase in (Nd,Dy)-Fe-B magnet and (b) its EDS line mapping analysis data.

연구에서는 이러한 결정 배향성의 흐트러짐을 방지하고자 자장성형을 통해 이방화가 된 성형체를 750°C에서 1시간 동안 가스소결을 한 후에 방전 플라즈마 소결을 이용해 제조하였고, 방전 플라즈마 소결이 끝난 시편의 XRD 피크에서 (410) 면과 (006) 면의 상대적인 피크 강도의 비교를 통하여 결정 배향성의 정렬을 확인하고자 했다[15]. 그러나 피크의 형상이 등방성 자석 또는 분말로부터 얻어지는 피크와 유사한 형태를 띠고 있어 이방성이 무너진 것으로 판단된다[16]. 뿐만 아니라 950°C에서 흐트러진 이방성이 1000°C에서 다시 이방화가 될 가능성은 없으므로 1000°C에서 보이는 이방성 소결자석의 피크처럼 보이는 것은 α -Fe (110) 피크와 B-rich 상의 피크로 판단된다. 이로부터 방전 플라즈마 소결 도중에 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상이 비자성인 $\text{Nd}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (B-rich) 상과 Fe 상으로 분해된 것으로 판단된다.

그림 5는 1000°C에서 소결한 시편에서 Nd-rich 상 주변을 감싸고 있는 검은색의 상을 STEM-EDS 분석한 사진이다. 중심부분에 위치한 Nd-rich 상에서는 Nd의 함량이 높게 나왔고, 그 주변을 둘러싸고 있는 상에서는 Fe의 함량

이 매우 높게 나타났다. 이것을 그림 4의 X선 회절 분석 결과와 상대 비교해본 결과, 이 상은 주로 α -Fe로 이루어져 있는 것으로 판단되었다.

전체 조성을 고려했을 때, B-rich 상이 새로 생성되기에는 B의 양이 적다. 따라서 Fe의 출현은 방전 플라즈마 소결시 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상이 B-rich 상과 Fe로 분해되었음을 시사한다. Fe는 높은 포화자화 값을 가지나 연자성상이어서 (Nd,Dy)-Fe-B 소결자석의 자성특성을 낮추는 요인으로 작용한다. B-rich 상은 비자성상으로 알려져 있으며[17], 전체 자석 내에서 주상인 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상의, 자성특성에 큰 영향을 미치는 주상인 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상의 분율을 낮추어 자성특성에 영향을 주는 것으로 판단된다. 또한 방전 플라즈마 소결 공정 중의 상분해와 낮은 가소결 온도에 따른 목형성이 충분히 일어나지 않은 것으로 인해 이방성이 흐트러진 것으로 판단된다. 하지만 기존의 소결 방법에 비해 작은 결정립 크기를 갖고 있으면서 완전 치밀화를 이루었기 때문에 추후 열처리 공정을 통해 B-rich 상과 Fe 상의 상변태를 유도하고, 방전 플라즈마 소결시의 압력조건을 변화시키거나, 가소결 조건을 변화시켜 이방화를 유지하게 되면 자성특성을 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다[18].

3. 결 론

방전 플라즈마 소결공정을 통하여 결정립 성장을 억제함과 동시에 완전치밀화를 이루는 자석을 제조하였다. 이러한 결정립 성장 억제 효과로 자성특성의 향상을 기대하였으나, 소결공정의 메커니즘에 의해 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상이 B-rich 상과 Fe로 분해되었고, 그 결과 7.1 kOe의 보자력, 0.6 T의 잔류자속밀도 그리고 11 MGOe의 (BH)_{max} 값을 얻을 수 있었다. 이러한 상분해로 인해 결과적으로 주상인 강자성 (Nd,Dy)₂Fe₁₄B 상의 분율이 감소된 미세구조를 가지는 (Nd,Dy)-Fe-B 자석이 제조되었다. 또한 방전 플라즈마 소결과정중 이방화의 흐트러짐이 발생하여 이러한 미세구조의 변화와 함께 자성특성의 저하를 가져왔다. 그러나 가소결 방법의 최적화 및 성형몰드의 개선을 통하여 이방화 흐트러짐을 최소화하고, 방전 플라즈마 소결 공정 중 분해된 상들을 열처리 공정에 의해 강자성인 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 와 비자성상인 Nd-rich 상으로 변화시키는 것이 가능하다면 더욱 향상된 자성특성을 가지는 (Nd,Dy)-Fe-B 소결자

석의 제조가 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

이 연구는 2012년도 지식경제부 지원의 소재원천기술개발사업에 의하여 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] L. Yang: Proceeding of the 19th International Workshop on HPMA and their Application, (2006) 1.
- [2] Z. Li, Y-Q. Heb, C.-H. Li, B.-P. Hub and Z-X. Wang: J. Magn. Magn. Mater., **293** (2005) 754.
- [3] Y. Sun, R. W. Gao, W. C. Feng, G. B. Han, G. Bai and T. Liu: J. Magn. Magn. Mater., **306** (2006) 108.
- [4] B. D. Cullity: Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley, London, (1972).
- [5] B. E. Davies, R. S. Mottram and I. R. Harris: Mater. Chem. Phys., **67** (2001) 272.
- [6] C. H. de Groot, K. H. J. Buschow and F. R. de Boer: J. Appl. Phys., **83** (1998) 388.
- [7] Y. Shinba, T. J. Konno, K. Ishikawa and K. Hiraga: J. Appl. Phys., **97** (2005) 053504.
- [8] M. Yany, X. Cui, L. Yu and T. Ma: J. Mater. Sci. Technol., **25**(5) (2009).
- [9] G. Khélifati, J. M. Le Breton, L. Aymard and J. Teillet: J. Magn. Magn. Mater., **218** (2000) 42.
- [10] H. R. Madaah Hosseini and A. Kianvash: J. Magn. Magn. Mater., **281** (2004) 92.
- [11] S. Steyaert, J.-M. Le Breton and I. R. Harris: J. Magn. Magn. Mater., **176** (1997) 297.
- [12] B. C. Wei, G. S. Yu, W. Loser, L. Xia, S. Roth, W. H. Wang and J. Eckert: Mater. Sci. Eng. A, **375** (2004) 1161.
- [13] J. W. Kim, S. H. Kim and Y. D. Kim: J. Kor. Powd. Met. Inst., **18** (2011) 18 (Korean).
- [14] S. J. Kang: Sintering, Densification, Grain Growth and Microstructure, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford (2005) 184.
- [15] S. H. Kim, H. S. Kim, D. H. Kim and Y. D. Kim: J. Kor. Powd. Met. Inst., **15** (2008) 471 (Korean).
- [16] S. H. Kim, J. W. Kim and Y. D. Kim: J. Kor. Powd. Met. Inst., **17** (2010) 154 (Korean).
- [17] F. D. Saccone and H. Sirkin: Phys. B. Cond. Mater., **354** (2004) 209.
- [18] W. Mo, L. Zhang, A. Shan, L. Cao, J. Wu and M. Komuro: Intermetallics., **15** (2007) 1483.