

소결 후 열처리에 의한 Nd-Fe-B 소결자석의 미세구조 변화 연구

김태훈*, 이성래, 남궁석¹, 장태석¹

고려대학교 신소재공학과, 서울특별시 성북구 안암동 고려대학교, 136-713

¹선문대학교 하이브리드공학부, 충남 아산시 당정면 선문대학교, 336-708

1. 서론

Nd-Fe-B 소결자석의 보자력을 향상시키기 위해서 약 40%의 Nd를 Dy와 치환 시킨다. 그러나 Dy 첨가로 인한 Dy와 Fe 원자간의 반강자성결합과 Dy 원소의 경제성 악화로 인해서 Nd-Fe-B 소결자석에 첨가되는 Dy의 함량을 감소시켜야 한다[1]. Nd-Fe-B 소결자석의 보자력기구는 역자구의 핵생성이기 때문에 미세구조가 보자력에 주된 영향을 미친다[1]. 가장 이상적인 미세구조는 주상과 정합도가 높고 균질한 Nd-rich 상을 가지고, 인접한 주상이 비자성 Nd-rich 입계상에 의해 완벽히 분리된 형태의 미세구조이다[2]. 따라서 Dy 함량을 저감 하면서 보자력을 향상시키기 위한 미세구조 구현을 위해 소결 후 열처리를 진행한다[2]. 하지만, 소결 후 열처리 조건에 따른 Nd-rich 삼중점상 및 입계상의 미세구조 변화와 자기적 특성 변화의 상관관계는 아직 명확히 규명되지 않았다. 본 연구에서는, 열처리 조건에 따른 Nd-rich 삼중점상과 입계상의 미세구조 변화를 관찰하고, 자기적 특성과의 상관관계를 분석 하였다.

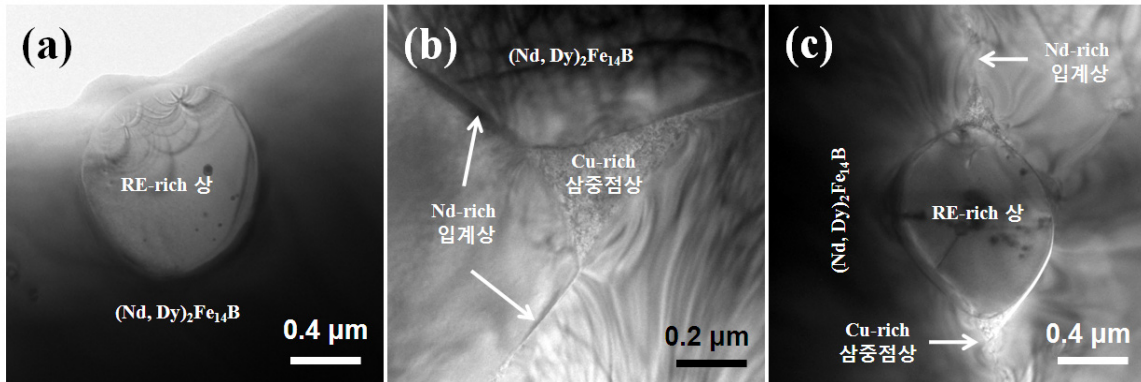


Fig. 1. Nd-Fe-B 소결자석에 존재하는 Nd-rich 상의 TEM 사진. (a) RE-rich, (b) Cu-rich, (c) Mixed phase.

2. 실험방법

시편의 조성은 11.3Nd-3.35Dy-76.55Fe-0.15Cu-6B-2.65M (at.%,M=Al, Co, Nb) 이다. 소결은 1080°C에서 4시간동안 진행 하였다. 소결 후 1차 열처리를 850°C에서 2시간 진행 하였고, 2차 열처리를 500°C에서 2시간동안 진행 하였다. 각 열처리 조건별 소결 자석의 미세구조 변화는 주사전자현미경(JXA-8500F)과 투과전자현미경(FEITecnaiF20)을 이용하여 관찰 하였으며, EPMA(JXA-8500F Electron Probe Micro Analyzer), SADP (FEITecnaiF20)를 이용 하여 상변화 및 상분포를 관찰 하였다.

3. 결과 및 고찰

Nd-Fe-B 소결자석의 일반적인 미세구조적 특징을 알아보고자 as-sintered 시편의 미세구조를 EPMA를 통하여 분석 하였다. 그 결과 주상이 (Nd,Dy)₂Fe₁₄B로 존재를 하고, Nd-rich 상이 존재하는 것을 알 수 있었다. Nd-rich 상은 크게 Nd,Dy,O-rich (RE-rich) 상, Nd,Co,Cu,O-rich (Cu-rich) 상, 그리고 이 두상의 혼재 (Mixed)

상으로 존재 한다. Fig. 1은 각 상의 TEM 사진을 나타낸다. 0.7-0.8 μm 크기의 RE-rich 상은 둥근 형태로 형성 되었으며, 0.2-0.3 μm 크기의 Cu-rich 상은 삼각 형태로 형성 되었다. 이러한 미세구조의 차이는 RE-rich 상의 계면 에너지가 크다는 것을 의미 한다. 삼중점상에 존재하는 액상의 Nd-rich 상이 모세관 효과에 의해서 결정립계를 통해 빠져나가게 될 때 구동력은 삼중점상의 계면 에너지와 연관이 있다. Nd-rich 상의 침투력이 향상 되기 위해서는 삼중점상의 접촉각이 90° 미만이어야 한다. 즉 젖음성이 좋아야 하는데 Cu-rich 상은 Cu의 존재로 인해서 젖음성이 향상되고 접촉각이 감소되어 (약 49°) 모세관 효과의 구동력이 형성 된다. 이 결과, Fig. 1(b)와 같이 Nd-rich 입계상이 형성된다. 하지만, RE-rich 상은 90° 이상의 접촉각으로 인해서 입계상의 형성이 없다[Fig. 1(a)]. Mixed 상은 RE-rich 상의 양 끝단에 Cu-rich 상이 붙어있는 미세구조를 나타낸다. Fig. 1(c)에서 보는바와 같이 양 끝 Cu-rich 상의 존재로 인해서 Nd-rich 입계상이 형성된다. 입계상의 형성으로 Cu-rich, mixed 상은 삼중점상으로 정의 할 수 있다. 소결 후 열처리 조건에 따른 소결자석의 보자력 변화를 측정 한 결과, as-sintered, 1차 열처리 시편에서는 각각 21.7, 21.8kOe로 거의 비슷한 값을 나타내지만, 2차 열처리 이후에 29.7kOe로 급증 하였다. TEM과 SADP를 통하여 소결 후 열처리 단계에 따른 RE-rich 상의 미세구조변화를 살펴보면, as-sintered 시편에서는 fcc-NdO 이지만, 1차, 2차 열처리 이후에는 h-Nd₂O₃상으로 변태 되었다. 반면 Cu-rich 삼중점상은 as-sintered 시편에서는 fcc-NdO, 1차 열처리 시편에서는 h-Nd₂O₃상으로 존재 하지만, 2차 열처리 이후에는 C-Nd₂O₃ ($a=0.54\text{nm}$)로 변태 되었다. 소결 후 열처리 조건에 따른 Cu-rich 삼중점상에서 형성된 입계상의 미세구조 변화를 관찰 하면, As-sintered, 1차 열처리 시편에서는 h-Nd₂O₃로 형성 되었지만, 2차 열처리 이후에는 부분적으로 C-Nd₂O₃ 상을 포함하고 있는 비정질 상으로 변태된 것을 확인 할 수 있다. 이전 연구 결과에 의하면, 준안정 C-Nd₂O₃ 입계상이 형성됨에 따라서 주상과의 격자부정합이 감소된다[3]. 또한, 최근 시뮬레이션 결과에 의하면, C-Nd₂O₃ 상과 맞닿아 있는 주상의 격자뒤틀림정도가 h-Nd₂O₃ 상과 맞닿아 있는 경우보다 작다[4]. 이 결과 역자구가 핵생성 될 확률이 줄어들어 보자력이 증가 한다. Mixed 삼중점상과 입계상의 미세구조 변화를 살펴보면, 위해서 언급한 각각의 Cu-rich 삼중점상과 RE-rich 상의 거동과 일치한다.

5. 결론

높은 계면에너지로 인해서 RE-rich 상에서는 입계상이 형성 되지 않았지만, Cu의 존재로 인한 젖음성 향상으로 인해 Cu-rich 삼중점상에서는 입계상이 형성 되었다. As-sintered 시편의 fcc-NdO RE-rich 상은 1차, 2차 열처리가 진행됨에 따라 h-Nd₂O₃ 상으로 변태 되었다. 하지만, fcc-NdO Cu-rich 삼중점상은 2차 열처리 이후에 C-Nd₂O₃ 상으로 변태 되었다. Cu-rich 삼중점상에서 형성된 입계상 또한 부분적으로 C-Nd₂O₃ 상을 포함하고 있는 비정질상으로 변태 되었다. 따라서, Nd-Fe-B 소결자석의 보자력을 향상시키는데 있어서 Cu-rich 삼중점상의 형성이 중요하며, 2차 열처리 이후의 C-Nd₂O₃ 상으로의 상변태가 보자력 급증의 가장 주된 원인이라고 생각 한다.

6. 참고문헌

- [1] M. Sagawa, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura, and Y. Matuura. Jap. J. Appl. Phys. 26, 785 (1987).
- [2] W. F. Li, T. Ohkubo, and K. Hono. Acta. Mater. 57, 1337 (2009).
- [3] Tae-Hoon Kim, Seong-Rae Lee, Dong-Hwan Kim, Seok Nam-Kung, and Tae-Suk Jang. J. Appl. Phys. 109, 07A703 (2011)
- [4] Gino Hrkac, Thomas G. Woodcock, Colin Freeman, Alexander Goncharov, Julian Dean, Thomas Schrefl, and Oliver Gutfleisch. Appl. Phys. Lett. 97, 232511 (2010).