

주조 및 열간압축된 Pr, Nd-Fe-B계 영구자석의 열자기 분석과 자기적 특성

김동엽 · 이동구 · 정원용

한국과학기술연구원 금속재료연구단

서울시 성북구 하월곡동 39-1

(1991년 9월 13일 받음)

Pr, Nd-Fe-B계 합금을 주조 및 열간압축한 후 직류자화측정기와 진동시료형 자속계를 이용하여 자기적 특성을 측정하였다. 이 결과로부터 제 2상과 보자력과의 관계를 조사하였다. 주조시 $\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76.5}\text{B}_3\text{Cu}_{1.5}$ 계 합금에는 α -Fe가, $\text{Nd}_{14}\text{Dy}_1\text{Fe}_{78.5}\text{B}_3\text{Cu}_{1.5}$ 계 합금에는 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 상이 각각 생성되었다. 생성된 제 2상은 R(R=Pr, Nd)-Fe-B계 주조합금의 자기적 특성을 저하시킨다. 주조합금을 열처리하면 열자기분석 곡선에서 α -Fe, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 상이 확인되지 않았다. 열처리 시 이와 같은 연자성상이 제거됨에 따라 열처리된 Pr, Nd-Fe-B계 주조합금의 자기적 특성은 증가하였다. Nd-Fe-B-Cu계 열간압축 자석에서의 보자력의 온도계수(β)는 0.48로, 이를 Nd-Fe-B계 소결자석의 $\beta=0.86$, Nd-Fe-Co-B계 소결자석의 $\beta=0.5$ 와 비교해 보면 열간압축된 자석이 우수한 열적안정성을 나타냄을 알 수 있었다.

I. 서 론

R(희토류 금속)-Fe-B계 영구자석이 보자력은 방향이 일치되지 않은 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상의 존재, 고립된 비자성상과 그 입계, 자성상과 R rich상 사이에 형성되는 미세구조와 기지조직 이외에 생성되는 자성상에 의하여 영향을 받는다. R-Fe-B계 영구자석의 개발 초기에 발표되었던 상은 기지조직인 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상, R이 90% 이상인 R rich상과 B이 풍부한 B rich상이었다[1]. 이외에도 입계에 R rich상이면서 fcc구조를 갖는 상[2], R rich상과 기지조직 사이에 형성되는 bcc상[1], 산소함량에 따라 생성되는 상 및 미량원소 첨가에 의한 제 2상이 보고되어 있다[3]. 따라서 최근에는 새로 발견되는 상이 보자력에 미치는 영향에 관한 연구가 다각도로 진행되고 있다.

본 연구에서는 주조합금을 직접열간 압축하여 R-Fe-B계 영구자석을 제조할 때 주조 합금과 열간 압축된 자석의 열자기곡선을 통하여 미세상을 분석하고자 시도하였다. 이때 미세상과 열간 압축된 R-Fe-B계 영구자석의 보자력, 고온 자기특성과의 관계를 규명하고자 하였다.

II. 실험 방법

$\text{Pr}_{17}\text{Fe}_{76.5}\text{B}_3\text{Cu}_{1.5}$ 및 $\text{Nd}_{14}\text{Dy}_1\text{Fe}_{78.5}\text{B}_3\text{Cu}_{1.5}$ 합금을 고주파진공유도로에서 용해하여 주조시편을 제작하였다. 열간 압축은 고온가공재현시험기를 이용하여 920-1000°C에서 $\epsilon=0.001/\text{sec}$ 로 행하였다. 이 시편들에 대해 자기적 특성 및 열자기 특성을 측정하였다.

열자기 곡선은 V. S. M.(Vibrating Sample Magnetometer)에서 M_s , M_r 법을 이용하여 측정하였다. M_s 법은 16kOe의 자장하에서 온도에 따른 자화량의 변화를 나타낸 것이며, M_r 법은 시편을 착자시킨 후 자장을 제거한 상태에서 온도 변화에 따른 잔류자화량의 변화를 나타낸 것이다. M_r 법으로 측정시에는 약 20 Oe의 자계가 잔류하게 된다. 열자기곡선을 측정할 때의 승온 속도는 3°C/min이었다.

자기적 특성중 상온 특성은 직류자화측정장치(D. C. Fluxmeter)를 사용하여 측정 되었으며, 고온 온도 특성을 조사하기 위하여 각 온도에서 V. S. M.으로 제 2상환에서의 잔류자속밀도, 보자력을 구하고 이로부터 온도 계

수를 구하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 제 2상의 분석

그림 1은 주조된 $Pr_{17}Fe_{76.5}B_5Cu_{1.5}$ 계 합금의 온도 변화에 따른 자화량의 변화를 나타낸 것이다. M_s법에 의하여 측정된 자화량곡선을 보면, 온도가 상승함에 따라 자화량은 서서히 감소하다가 290°C에서 0이 된다. 시편의 자화량이 0이 되는 온도는 $Pr_2Fe_{14}B$ 기지조직의 큐리온도(296°C)와 거의 일치하고 있다[1]. 이와 같이 M_s법으로 측정된 결과로는 이 영구자석내에 강자성상으로는 단지 $Pr_2Fe_{14}B$ 상만이 존재하는 것처럼 보인다.

그러나 M_r법으로 외부 자계 16 KOe하에서 측정된 결과에서는 기지조직의 큐리온도인 290°C에서 변곡점이 나타난 후 800°C까지 자화량이 남아 있다. 이 때 800°C에서 나타나는 변곡점은 α-Fe의 큐리온도(770°C)를 나타내는 것으로 분석되었다. 이 결과로 보아 주조된 $Pr_{17}Fe_{76.5}B_5Cu_{1.5}$ 계 합금에는 강자성상으로 기지조직인 $Pr_2Fe_{14}B$ 상 이외에 α-Fe상이 존재함을 알 수 있다.

그림 2는 $Pr_{17}Fe_{76.5}B_5Cu_{1.5}$ 계 주조합금을 1000°C에서 4시간 열처리한 후 열자기곡선을 그린 결과이다. M_s법으로

로 측정된 온도변화에 따른 자화량의 변화곡선에 의하면, 300°C 부근에서 자화량의 변곡점을 나타낸 후에 이 이상의 온도에서는 거의 자화량이 없음을 알 수 있다. M_s법에 의해 측정된 이 합금의 열자기 곡선은 약 240°C에서 변곡점을 나타낸 후에 290°C에서 자화량이 완전히 소멸되는 양상을 보여준다. 그림 1, 2의 결과로부터 주조 후 1000°C에서 4시간 열처리함으로써 인하여 Pr-Fe-B계 주조 합금내에 있는 α-Fe상이 소멸되었음을 알 수 있다. 이러한 α-Fe의 소멸효과로 인하여 $Pr_{17}Fe_{76.5}B_5Cu_{1.5}$ 계 주조 합금을 열처리하면 잔류자속밀도 및 보자력이 동시에 증가한다고 생각된다.(표 I)

그림 3은 $Nd_{14}Dy_1Fe_{78.5}B_5Cu_{1.5}$ 계 주조 합금의 열자기 곡선을 나타낸 것이다. M_s법에 의한 이 합금의 열처리 곡선에 따르면, 300°C 부근에서 자화량이 급격히 감소하나, Pr-Fe-B계에서와 같은 α-Fe에 의한 300°C 이상에서의 자화는 확인되지 않았다. 한편, M_r법에 의해 측정된 결과에 따르면 Pr-Fe-B계에서 나타나지 않았던 70°C에서 변곡점이 나타난 후 자화량은 서서히 감소하여 305°C 부근에서 완전히 0이 된다. 이 온도는 $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 큐리온도와 일치한다. 그림 3의 결과로 미루어보아 $Nd_{14}Dy_1Fe_{78.5}B_5Cu_{1.5}$ 계 주조합금에는 강자성상으로 기지

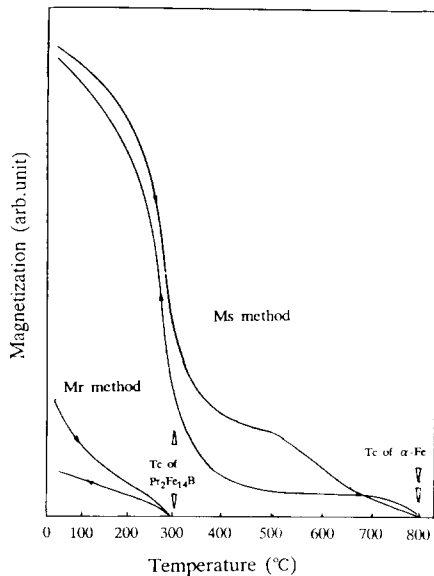


Fig.1. Thermomagnetic curves for as-cast $Pr_{17}Fe_{76.5}B_5Cu_{1.5}$ ingot

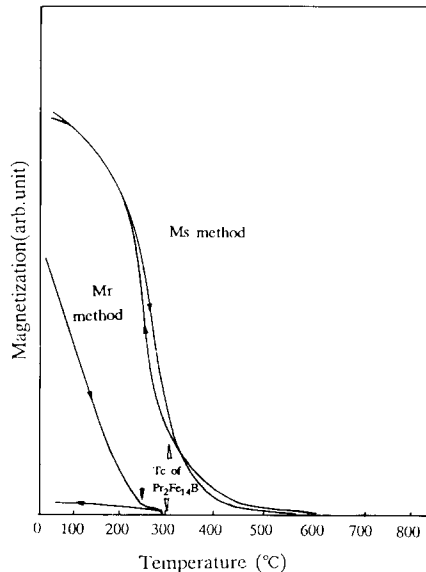


Fig.2. Thermomagnetic curves for heat-treated $Pr_{17}Fe_{76.5}B_5Cu_{1.5}$ alloy (heat-treated at 1000°C 4hrs. and furnace cooled)

Table I. Magnetic properties of R-Fe-B cast magnets

$\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76.5}\text{B}_5\text{Cu}_{1.5}$ alloy

	B_r (kg)	iH_c (kOe)
as-cast	2.5	1.0
heat treated at 1000°C, 4hrs.	7.4	6.4

$\text{Nd}_{14}\text{Dy}_1\text{Fe}_{78.5}\text{B}_5\text{Cu}_{1.5}$ alloy

	B_r (kg)	iH_c (kOe)
as-cast	2.5	0.4
heat treated at 1100°C 4hrs. and 600°C 1hr.	6.2	2.2

조각인 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상 이외에 큐리온도가 70°C 부근인 상이 존재하는 것으로 판단된다. Nd-Fe 이원계 혹은 Nd-Fe-B 삼원계 합금에서 생성가능한 상 중에서 큐리온도가 70°C인 상은 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 상으로 추측된다[4~9]. 큐리온도가 70°C인 상의 성분을 규명하기 위하여 다음과 같은

실험을 행하였다. 아크 용해로에서 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 조성의 시편을 용해고 X-선 회절분석을 통하여 이 시편이 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 상과 α -Fe상으로 이루어진 것을 확인하였다. 이후 이 시편에 대하여 M_r 법으로 열자기 분석을 행하였다. 그 결과를 그림 3에 함께 나타내었다. 이 열자기곡선에서의 잔류자화량은 약 65°C에서부터 서서히 감소하다가 70°C에서 급격히 감소한다. 그 이상의 온도에서는 거의 변화를 보이지 않는다. 이와 같이 M_r 법에 의하여 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 상의 큐리온도는 70°C로 분석되었다. 따라서, 주조된 $\text{Nd}_{14}\text{Dy}_1\text{Fe}_{78.5}\text{B}_5\text{Cu}_{1.5}$ 계 합금에서는 큐리온도가 70°C인 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 상이 혼재함을 확인할 수 있었다. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 상의 자화 용이축(easy direction)은 c면(basal plane)이므로, 영구자석에서 요구되는 일축방이성을 나타내지 않으며, 보자력은 150 Oe 정도이다[9]. 따라서 Nd-Fe-B계 합금내에 기지조각인 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 에 비하여 상대적으로 연자성을 나타내는 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 상이 존재한다면 이 상은 역자구에 핵생성 위치로 작용하여 보자력을 감소시키는 역할을 할 것이다.

그림 4는 열처리된 $\text{Nd}_{14}\text{Dy}_1\text{Fe}_{78.5}\text{B}_5\text{Cu}_{1.5}$ 계 합금의 열자기 곡선을 나타낸 것이다. 70°C 부근에서 변곡점은 확인되지 않았으며 240-270°C 부근에서의 변곡점이 나타나고 310°C 부근에서 기지상의 큐리온도를 보이고 있다. 그림 3과 그림 4를 비교하여 상의 거동을 유추하면, 100°C에서 4시간 열처리할 때 주조상태에서 생성된 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 상은 Nd rich상, B rich상과 반응하여 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상으로 변화된다고 생각된다.

표 I 은 Pr, Nd-Fe-B계 합금의 주조 시편과 열처리한 시편의 자기적 특성을 비교한 것이다. 열자기 곡선에

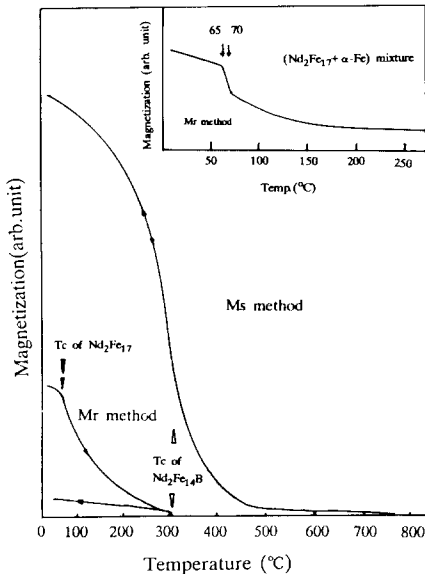


Fig.3. Thermomagnetic curves for as-cast $\text{Nd}_{14}\text{Dy}_1\text{Fe}_{78.5}\text{B}_5\text{Cu}_{1.5}$ ingot

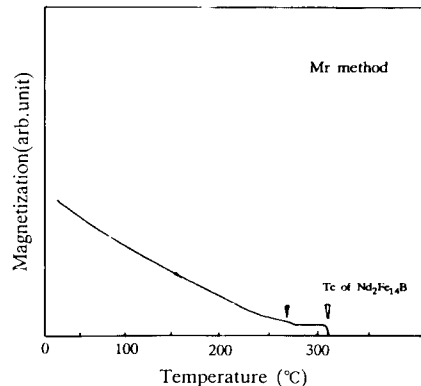


Fig.4. Thermomagnetic curve for heat-treated $\text{Nd}_{14}\text{Dy}_1\text{Fe}_{78.5}\text{B}_5\text{Cu}_{1.5}$ alloy(heat-treated at 1100°C 4hrs. 600°C 1hr and quenched by Ar gas)

Table II. Magnetic properties of hot-pressed R-Fe-B magnets

Thickness reduction ratio	65%		80%	
	Material	$\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76.5}\text{B}_5\text{Cu}_{1.5}$	$\text{Nd}_{14}\text{Dy}_1\text{Fe}_{78.5}\text{B}_5\text{Cu}_{1.5}$	$\text{Pr}_{16}\text{Fe}_{76.5}\text{B}_5\text{Cu}_{1.5}$
B _r (kG)	9.5	9.5	11	11
iH _c (kOe)	13	9	10	6.5
(BH) _{max} (MGOe)	20	16	30	25

서 분석되었듯이, 열처리로 인하여 역자구의 핵생성 자리로 역할을 하는 연자성상인 α-Fe상, Nd₂Fe₁₇상이 제거되어 열처리 후 보자력이 증가된 값을 나타내고 있다. 또한 열처리 후 R-Fe-B계 주조합금의 잔류자속밀도가 증가한 점으로 미루어, 앞서 분석된 제 2상들은 기지조직으로 변화되었으리라고 추측할 수 있다.

한편, 열처리된 주조합금의 M_r 곡선에서는 250°C 부근에서 또 다른 변곡점이 확인된다. 이는 Pr₁₇Fe_{76.5}B₅Cu_{1.5}계에서는 250°C, Nd₁₄Dy₁Fe_{78.5}B₅Cu_{1.5}계에서는 270°C 부근에서 나타난다. 이러한 변곡점은 시편이 열적으로 탈자되는 상태에서 자벽에서 유출된 자속에 의한 현상이라고 생각되며, 제 2상의 큐리온도를 나타내는 변곡점은 아니라고 판단된다. Hadjipanayis 등도 Nd-Fe-B계 소결 자석에서 이와 유사한 현상을 발견하였으며, 이는 승온시 자화량의 비가역적 감자와 가역적 감자와의 전이점에서 나타나는 현상이라고 보고한 바 있다[10].

2. 열적 안정성

열간압축법은 기계적으로 이방화를 유도하기 때문에 분말야금법에 비해 자기적 특성이 약간 낮은 값을 나타낸다. 이를 표 II에 나타내었다. 그러나 열간압축법은 제조 공정을 대폭 감소시킬 수 있다는 장점이 있어 공업화 연구가 진행중이다. 제조 공정의 간단화 이외에도, 본 실험의 결과에 따르면 열간압축된 자석은 소결 자석에 비해 우수한 열적 안정성을 나타내는 것이 확인되었다. 이를 2절에서 보고하고자 한다. 그림 5에는 Pr₁₇Fe_{76.5}B₅Cu_{1.5}계 영구자석에서 자기적 특성의 온도 의존성을 나타내었다. 잔류자속밀도의 온도계수는 열처리 후 냉각시켰을 경우에 0.15, 급냉시켰을 경우에 0.23이었다. 보자력의 온도계수는 냉각시켰을 경우에 0.61, 급냉 시켰을 경우에 0.68이었다.

표 3은 Nd-Fe-B계 소결자석과 열간 압축된 자석의 온도계수를 비교한 결과이다[11, 12]. 소결된 Nd-Fe-B계

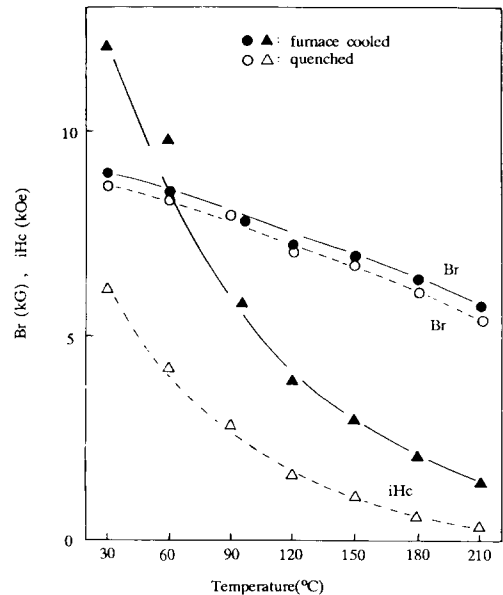


Fig.5. Temperature dependency of magnetic properties for hot pressed Pr₁₇Fe_{76.5}B₅Cu_{1.5} magnet

	furnace cooled	quenched
α(R. T.→150°C)	0.15	0.23
β(R. T.→150°C)	0.61	0.68

영구자석과 열간 압축된 Nd-Fe-B-Cu계 자석의 온도계수를 비교하면 잔류자속밀도의 온도계수(α)는 0.126과 0.122로 그 차이는 5% 미만이었다. 그러나 보자력의 온도계수(β)는 0.86과 0.48로 60%의 감소를 보였다. 이때 β=0.48은 고가의 Co를 첨가한 Nd-Fe-Co-B계 소결 자석보다도 우수한 열적안정성을 나타내는 것이다.

Table III. Comparison of α , β values for Nd-Fe-B magnets

	α	β	Remarks
sintered Nd-Fe-B magnet	0.126	0.86	Neomax 35
sintered Nd ₁₄ Zr _{0.6} Fe _{85.4} Co ₁₃ B ₇ magnet	0.09	0.53	Ref. [9]
sintered Nd(Fe _{0.80} Co _{0.12} B _{0.08}) _{5.5} magnet	0.09	0.54	Ref. [10]
sintered(Nd _{0.88} Dy _{0.12})(Fe _{0.80} Co _{0.12} B _{0.80}) _{5.5} magnet	0.077	0.63	Ref. [10]
hot-pressed Nd ₁₇ Dy ₁ Fe _{76.5} B ₅ Cu _{1.5} magnet	0.122	0.48	Our results

$$\alpha = -\frac{\{B_{r(150^{\circ}\text{C})} - B_{r(R.T.)}\}}{B_{r(R.T.)} \times (150 - R.T.)} \times 100$$

$$\beta = -\frac{\{iH_{d(150^{\circ}\text{C})} - iH_{d(R.T.)}\}}{iH_{d(R.T.)} \times (150 - R.T.)} \times 100$$

한편 소결자석과 열간압축 자석에서 조성의 차이는 Cu 함량이다. 그러나 열간 가공 후 시편내에 존재하는 Cu의 함량은 초기에 첨가된 함량의 10%에 지나지 않으며, 또한 Cu는 기지조직내의 용해도가 없으므로 잔류하고 있는 Cu 역시 기지조직내에는 존재하지 않고 Nd rich상 내에 존재한다. 이와 같이 Nd rich상 존재하는 첨가된 Cu는 열간 가공시 액상의 생성을 야기시켜 가공성을 향상시키는 역할을 하며, 열간압축 과정에서 시편의 외부로 밀려 나간다. 따라서 열간 가공시 첨가된 Cu가 보자력의 온도계수를 향상시킨 것으로 생각되지는 않는다.

그림 6은 소결자석과 열간 가공된 Nd-Fe-B계 영구자석의 열자기곡선을 비교한 것이다[13]. 그림에서 보듯이 소결자석의 경우는 150°C에서 변곡점이 존재하는데 비하여, 열간 가공된 자석의 경우는 이 온도 부근에서 변곡점이 존재하지 않음을 알 수 있다. 큐리온도가 150°C인 상에 관하여 Sagawa는 Nd₁₅Fe₉₂B₃ 등의 조성을 갖는 bcc상이라고 보고한 바 있다[1]. 본 실험에서 나타난 150°C에서의 변곡점을 나타내는 상이 이 bcc상인지의 여부는 불확실하다. 그러나 기지상보다 낮은 큐리온도를 갖는 연자성상의 생성은 R-Fe-B계 자석의 온도계수를 높이는 역할을 할 것이다.

표 IV는 소결자석의 경우와 열간 가공된 자석의 산소 함량을 표시한 것이다. 소결자석의 경우는 분말의 제조과정시 산화와 소결 공정시의 산화로 인하여 시편내에 존재하는 산소의 함량은 3000-5000 ppm으로 높은 값이었다. 그러나 열간 압축된 자석의 경우는 산소 오염은 용해 공정시에만 발생하여 열간압축된 자석내의 산소 함량은 500-700 ppm이었다. 이와 같이 산소 함량은 소결자석의 경우가 열간 압축된 자석의 경우보다 7-10배 높았다. 실제 시편내에 존재하는 산소가 그림 6에서 나타난 제 2상

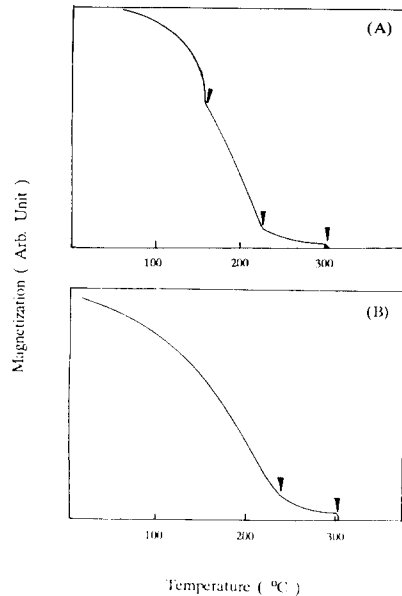


Fig.6. Thermomagnetic curves of R-Fe-B magnets (M, method)
 (A) Sintered and annealed Nd₁₃Dy₁Fe_{78.3}B_{7.6} magnet
 (B) Hot pressed and annealed Nd₁₄Dy₁Fe_{78.5}B₅Cu_{1.5} magnet

의 생성과 관계가 있는지는 현재 명확하지 않지만, 소결 자석과 열간 가공된 자석에서는 산소의 함량이 뚜렷하게 차이 나는 점으로 미루어 볼 때 큐리온도가 낮은 연자성

상의 생성에 산소가 영향을 미칠 것으로 생각된다.

Table IV. Comparison of oxygen concentration for sintered and hot pressed Nd-Fe-B magnets

(p. p. m)

	sintered	hot-pressed
Oxygen conc.	3000~5000	500~700

IV. 결 론

열자기 분석을 통하여 주조 및 열간압축 및 R(R=Pr, Nd)-Fe-B계 영구자석의 미세상과 보자력에 관하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 주조시 Pr₁₇Fe_{76.5}B₅Cu_{1.5}계 합금에는 α-Fe가, Nd₁₄Dy₁Fe_{78.5}B₅Cu_{1.5}계 합금에는 Nd₂Fe₁₇상이 생성된다. 생성된 제 2상은 R(R=Pr, Nd)-Fe-B계 주조합금의 자기적 특성을 저하시킨다.
2. 주조합금을 열처리하면 열자기분석 곡선에서 α-Fe, Nd₂Fe₁₇상은 확인되지 않는다. 이와 같은 열처리에 의한 연자성상의 제거는 R(R=Pr, Nd)-Fe-B계 주조합금의 자기적 특성을 향상시킨다.
3. 열간압축된 Nd-Fe-B계 영구자석은 소결자석보다 우수한 열적안정성을 나타낸다.

참고문헌

[1] M. Sagawa, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura and Y. Matsuura, Jap. J. Appl.

Phys., **26**(6), 785 (1987).
 [2] P. Schrey, IEEE Tran. Mag. **MAG-22**(5), 913 (1986).
 [3] T. Mizoguchi, I. Sakai, H. Niu and K. Inomata, ibid **MAG-22**(5) 919 (1986).
 [4] H. H. Stadelmaier and J. J. Jonas, Pro. 10th Int. workshop on Rare Earth Magnets, Kyoto, Japan **53** (1989).
 [5] N. C. Niu, H. Stadelmaier and G. Schneider, J. Appl. Phys., **61**(8) 15, 3574 (1987).
 [6] C. P. Paik, H. Hakamura, H. Okada and H. Homma, Pro. 10th Int. workshop on Rare Earth Magnets, Kyoto, Japan **631** (1989).
 [7] M. Sagawa, S. Fujimori, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura, J. Appl. Phys., **55**, 2083 (1984).
 [8] C. J. Yang, S. D. Choi and W. Y. Lee, ibid **69**(8) 5527 (1981).
 [9] F. Weitzer, K. Hiebe and P. Rogl, ibid **65**(12) 4963 (1989).
 [10] G. C. Hadjipanayis, A. S. Kim, IEEE Trans. Mag. **MAG-23**(5) 2533 (1987).
 [11] Y. Xiao, S. Liu, H. F. Midrum, K. J. Strnat and A. E. Ray, J. Appl. Phys. **63**(8) 3561 (1988).
 [12] 김동엽, 정원용, 강일구, 오재현 : 대한금속학회지 **27**(12), 1077 (1989).
 [13] K. Y. Kim, D. G. Lee, W. Y. Jeung and I. K. Kang, J. Appi. Phys., **69**(8), 6052 (1991).

Magnetic Properties and Thermomagnetic Analysis of Cast and Hot-Pressed Pr, Nd-Fe-B Magnets

D. Y. Kim, D. G. Lee, and W. Y. Jeung

Division of Metals, KIST, Seoul 136-791

(Received 13 September 1991)

Minor phases in cast and hot-pressed R(R=Pr, Nd)-Fe-B magnet were investigated through thermomagnetic analysis. The relationship between minor phases and coercivities of R-Fe-B magnets was studied. α -Fe and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ were precipitated in as-cast Pr-Fe-B and Nd-Fe-B alloys respectively. These phases were considered to deteriorate the magnetic properties of R-Fe-B magnets. During the heat treatment, α -Fe and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ were annihilated and the magnetic properties of cast R-Fe-B magnet were improved. Hot-pressed Nd-Fe-B magnet showed better thermal stability than sintered magnet.