

Melt-spun Nd-Fe-B 리본의 자기적 특성에 미치는 급속응고속도 및 결정화 거동의 영향

이경섭, 서수정

성균관대학교 금속공학과, 수원, 440-746

Effect of quenching rate and crystallization behavior on the magnetic properties of annealed Nd-Fe-B ribbons

Kyung-Sub Lee and Su-Jeong Suh

Department of Metallurgical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

요 약 과냉각된 melt-spun $Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60}$ 리본의 급속응고속도 및 열처리에 따른 보자력의 변화를 조사하였으며, 이 결과를 분석하기 위하여 비정질로 부터의 결정화 거동을 연구하였다. 리본 제조시 급속응고속도가 증가함에 따라 결정화 후의 고유 보자력은 감소하였다. $Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60}$ 비정질은 안정한 $Nd_2Fe_{14}B$ 상으로 결정화하는 과정에서 α -Fe와 Fe_3B 상이 생성된다. Fe_3B 상은 $Nd_2Fe_{14}B$ 상이 결정화됨과 동시에 사라지나 α -Fe 상은 완전히 결정화된 이후에도 기지상인 $Nd_2Fe_{14}B$ 상과 함께 잔류한다. 열처리된 리본내에 잔류하는 연자성상인 α -Fe에 의해 고유 보자력의 특성이 저하하였다.

Abstract The effect of quenching speed of melt-spinning on intrinsic coercivity (H_c) of annealed ribbons and the crystallization behavior from amorphous $Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60}$ alloy have been studied. We have found that the intrinsic coercivity for annealed melt-spun ribbon is reduced with increasing of quenching rate. α -Fe and Fe_3B were formed as intermediate phases prior to the formation of $Nd_2Fe_{14}B$ phase during crystallization. The Fe_3B is disappeared with crystallization of $Nd_2Fe_{14}B$ phase. But the α -Fe phase is retained in fully crystallized ribbon by annealing. The intrinsic coercivity loss of annealed ribbon with increasing of quenching speed is believed to be due to existence of soft magnetic phase α -Fe in annealed ribbons.

1. 서 론

Nd-Fe-B계 자석의 제조공정은 크게 소결법[1]과 급속응고법[2]으로 대별된다. 급속응고된 Nd-Fe-B계 합금을 실용자석으로 제조하는 공정은 급속응고 후 적정 열처리하여 분말로 만든 후 에폭시등과 함께 압축성형하는 공정과 과냉된 리본을 고온에서 열간압축 성형하는 공정 그리고 열간압축에 의해 성형된 자석을 보다 큰 die 속에 넣어 열간변형하는 die-upset 공정[3-5] 등으로 분류할 수 있다. 급속응고법은 소결법과 달리 과냉된 재료를 사용하므로써 결정립의 크기가 미세한 자석을 제조할 수 있는 장점 때문에 높은 보자력의 자석의 제조에 적합하다. 현재까지 급속응고법과 관련된 연구들은 열처리 및 열간성형중 과냉된 재료의 결정립성장을 억제시키기 위한 방향이나 탈자화시 자구의 성장을 억제하는 제 2 상(결정입계 상)의 분율을 증가시키기 위한 연구들이 대부

분을 차지하며[6-9], 이러한 연구들은 모두 고온성형시 수반되는 결정립 성장을 줄이고자 급속응고시 가능한 빠른 응고속도로 만들어진 리본들을 사용하였다. 하지만 최근 저자들은 급속응고시 응고속도가 빠를 수록 결정화 후 보자력이 반드시 개선되지 않음을 관찰하였으며, 이 사실이 비정질로 부터 결정화되는 고유한 거동에 의한 것임과 이로 인하여 급속응고된 재료내에 비정질의 체적분율이 다를 경우 등방성 본드자석은 물론이거니와 고온성형에 의해 최종 자석으로 제조하는 경우에도 자기적 특성이 달라짐을 확인하였다. 본 논문에서는 이와 같이 급속응고법을 이용해 제조된 자석의 결정화 과정의 연구결과를 기술하고 아울러 자기적특성 특히 실용자석의 보자력에 미치는 급속응고시 응고속도의 영향을 서술하였다.

2. 실험 방법

고주파 유도용해로를 이용하여 $Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60}$ 조성의 합금을 석영관속에서 용해한 후 회전하고 있는 톨의 표면에 분사하여 각각 22 m/s, 30 m/s, 40 m/s의 wheel의 표면속도로 리본을 제작하였다. 각각의 과냉된 리본들의 비정질의 상대적인 양과 결정화 온도 및 결정화 과정에서 일어나는 열적 변화를 조사하기 위해 시차열분석계(DTA)로 분석하였다. 이때 승온속도는 20°C/min로 하였으며, 온도범위는 결정화 후 α -Fe 상의 존재 여부를 조사하기 위해 상온부터 1250°C로 하였다. 또한 비정질로 부터 결정화하는 과정에서 생성되는 준안정상들의 자기 변태점을 조사하기 위하여 상온에서 부터 725°C까지 열차화 분석(TMA)을 하였다. 열처리된 리본을 석영관에 넣어 2×10^{-3} torr의 진공에서 봉합하여 450~700°C 온도구간에서 30분간 열처리를 하였다. 각 온도에서 열처리된 리본의 자기적 특성을 조사하기 위해서 최대 인가자장 20 kOe인 LDJ 9600 model의 진동시편자력측정계(VSM)를 사용하였고 리본의 형상에 따른 반자장 효과를 고려하여 리본의 길이 방향과 동일한 방향으로 자장을 가하였다. 또한 각각의 온도에서 열처리된 리본의 상분석을 위해 X-선 회절기를 사용하였으며, 각 상의 형상 및 결정립 크기 등의 미세조직은 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 22, 30, 40 m/s의 속도로 제조된 리본들을 시차열분석계로써 분석한 결과이다. 550°C에서 부터 결정화가 시작되어 575°C를 최대를 나타낸 후 600°C에서 끝난다. 급속응고속도의 변화에 따라 결정화가 시작되는 온도의 변화는 크지 않지만 급속응고속도가 커짐에 따

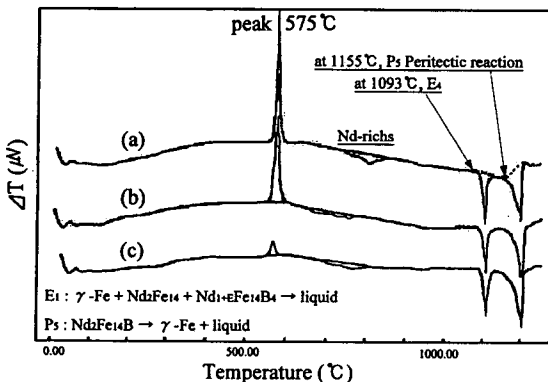


Fig. 1. Differential thermal analysis for as quenched $Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60}$ ribbons (a) $V_s = 22$ m/s (b) $V_s = 30$ m/s (c) $V_s = 40$ m/s.

라 발열 peak의 크기가 커지고 있으며, 이를 통해 급속응고속도가 커짐에 따라 리본내 비정질의 체적분율이 많아짐을 알 수 있다. 또한 세 조건 모두 1155°C에서 P₅ 포정반응에 의한 흡열이 나타나고 있는데, 이는 결정화 후 α -Fe 상이 생성되었음을 보여주는 것이다.

Fig. 2는 22, 30, 40 m/s의 속도로 제조된 리본들의 급속응고된 상태와 450°C부터 700°C 범위까지의 각 온도에서 열처리한 리본들의 고유 보자력의 변화를 비교하여 나타낸 것이다. 세 종류의 리본 모두 Fig. 1의 결정화가 시작되는 온도인 550°C에서 열처리를 함으로써 크게 보자력이 증가하였다. 이것은 이 온도에서 결정이방성 에너지가 큰 $Nd_2Fe_{14}B$ 상이 결정화되기 때문인 것으로 판단된다. 급속응고속도가 다른 각각의 조건의 리본들 중에서 가장 높은 보자력은 22 m/s의 리본을 600°C에서 열처리하여 얻은 18 kOe였으며, 30 m/s나 40 m/s의 리본들은 625°C에서는 이보다 낮은 16.9 kOe와 15.5 kOe의 고유 보자력을 나타내었다. 그리고 550°C 이후의 모든 온도에서 급속응고속도가 가장 작은 22 m/s의 속도로 제작된 리본의 보자력이 30 m/s나 40 m/s의 속도로 제작된 리본보다 열처리 후의 보자력이 우수한 특성으로 나타났다. Nd-Fe-B계 합금의 보자력은 재료 내의 상의 분율(경자성상/연자성상)이나, 결정립 크기 등의 미세조직에 의해 크게 영향을 받는다. Fig. 3은 22 m/s, 30 m/s, 40 m/s의 속도로 제조된 각각의 $Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60}$ 리본을 625°C에서 30분간 열처리하여 충분히 결정화시킨 후 리본 내에 결정화된 상을 조사하기 위하여 X-선 회절시험한 결과이다. 급속응고속도가 커짐에 따라 $2\theta = 44.6^\circ$

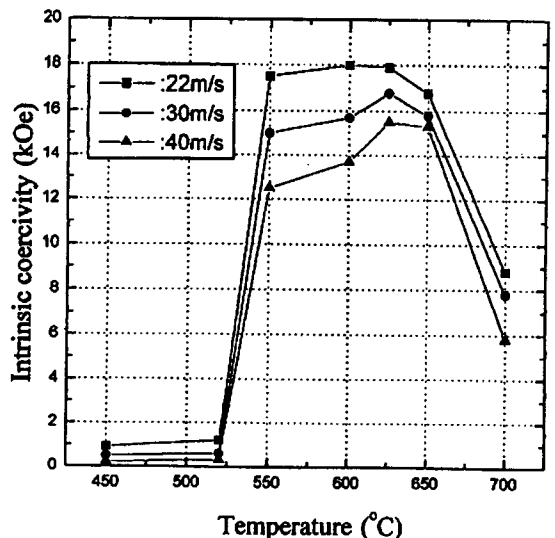


Fig. 2. Dependence of intrinsic coercivity (H_c) on annealing temperature for annealed $Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60}$ ribbons.

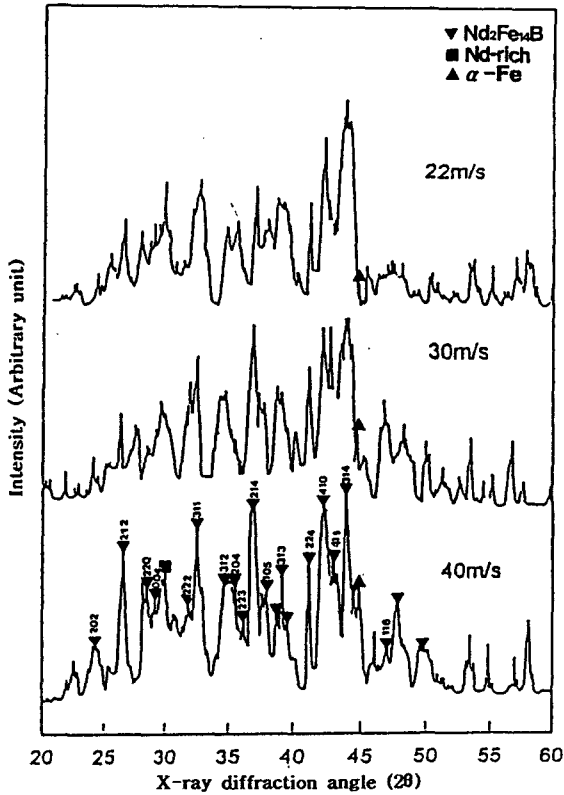


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the crystallized ($T = 600^{\circ}\text{C}$ and $t = 30$ minutes) $\text{Nd}_{14.73}\text{Fe}_{78.67}\text{B}_{6.60}$ ribbons at (a) $V_s = 22$ m/s, (b) $V_s = 30$ m/s (c) $V_s = 40$ m/s.

에서 나타나는 $\alpha\text{-Fe}$ 상의 (110)면의 상대 회절강도의 크기가 증가하고 있음을 볼 수 있다. 이 사실을 통해 동일한 $\text{Nd}_{14.73}\text{Fe}_{78.67}\text{B}_{6.60}$ 조성의 합금임에도 불구하고 급속응고속도가 빠른 리본일 수록 결정화 후의 $\alpha\text{-Fe}$ 상의 체적분율이 증가함을 알 수 있다. 또한 이로써 Fig. 2에 나타난 바와 같이 급속응고속도가 커질 수록 보자력의 감소되는 원인이 연자성인 $\alpha\text{-Fe}$ 상의 생성 분율이 증가되기 때문인 것을 이해할 수 있다. 일반적으로 Nd-Fe-B 계 합금의 경우 재료내에 $\alpha\text{-Fe}$ 상이 생성되는 것은 피할 수 없는 사실이지만 이와같이 리본제조시 급속응고속도가 증가할 수록, 즉 리본 내에 비정질의 체적 분율이 증가할 수록 열처리 후 $\alpha\text{-Fe}$ 상의 생성이 증가하는 것은 매우 흥미로운 사실이다. 이 이유를 조사하기 위해 가장 급속응고속도가 빠른 40 m/s의 리본의 비정질로부터 결정화되는 과정을 투과전자현미경과 전자회절도형을 이용하여 관찰하였다.

Fig. 4(a-d)는 급속응고 상태의 리본과 450, 510, 560°C에서 각각 열처리한 리본들을 투과전자현미경으로 관찰한 미세조직과 전자회절도형을 나타낸 것이다. (a)는 열처리하지 않은 리본의 조직 사진과 전자회절도

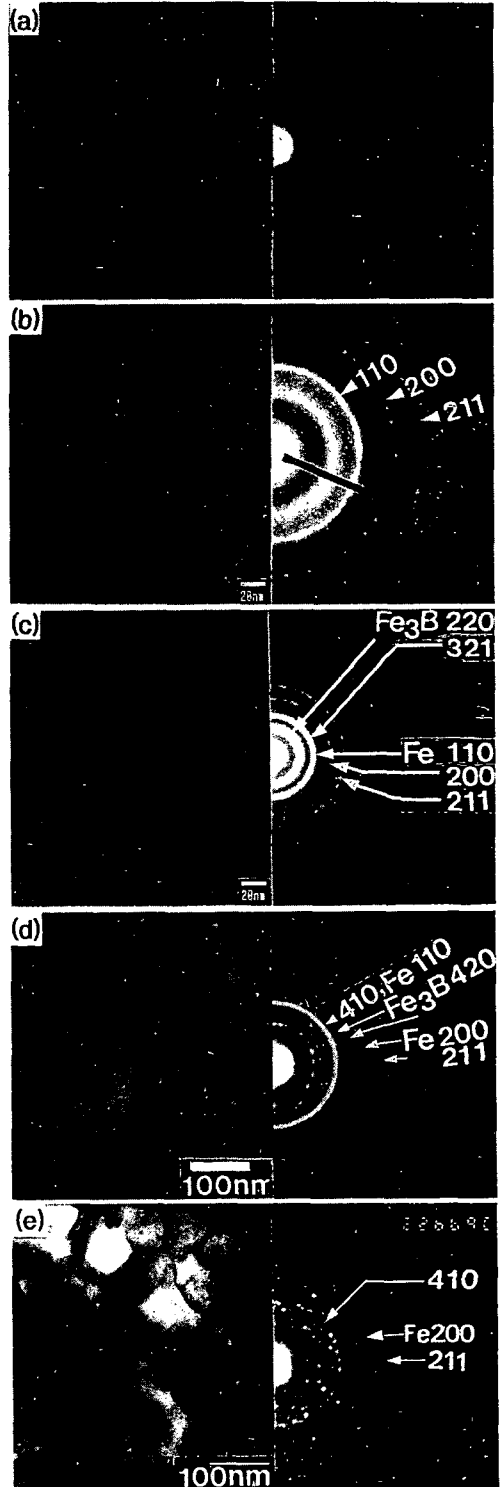


Fig. 4. TEM micrographs and selected area diffraction pattern of annealed $\text{Nd}_{14.73}\text{Fe}_{78.67}\text{B}_{6.60}$ ribbons (a) as melt spun (b) at 450°C for 30 min (c) at 510°C for 30 min (d) at 560°C for 30 min (e) at 625°C for 30 min.

형 사진이다. 사진에는 아무런 석출상이나 결정입자 등을 관찰할 수 없었으며 제한시야회절도형에는 전형적인 넓은 할로패턴으로 나타나 TEM에서 관찰된 부분은 상당부분 비정질이거나 매우 미세한 결정립들로 판단된다. (b)는 450°C에서 열처리한 리본의 미세조직이다. 수 nm의 clustering들과 약 10 nm 정도의 크기의 검은 점처럼 보이는 결정립들로 구성되어 있으며, 전자회절도형은 (a)의 할로패턴으로 부터 식별 가능한 환도형으로 변화했다. 두 번째 환부터 바깥쪽의 각 환의 반경비를 통해 BCC 구조를 갖는 상임을 알 수 있는데, 각 환의 면간 거리가 α -Fe의 각 면간 거리보다 0.06 Å 정도 큰 것으로 보아 BCC 구조의 Fe(Nd) 상으로 판단된다. 이로 부터 α -Fe(Nd)상이 비정질로부터 가장 먼저 석출됨을 알 수 있다. (c)는 결정화가 시작되는 온도보다 40°C 아래인 510°C에서 열처리한 리본의 미세조직이다. (b)에서 보다 미세한 결정립자들이 많이 형성되어 있음을 볼 수 있다. 회절 도형을 분석해 본 결과 중심으로 부터의 첫 번째 환은 3.072 Å~3.190 Å의 비교적 넓은 범위의 면간 거리를 갖으며 (a)의 비정질에 의한 할로 패턴과 유사하지만 강도면에서 비교하여 볼 때 회절에 의한 환임을 알 수 있으며 면간거리가 Fe₃B 상의 (220) 면과 일치한다. 두 번째 환은 2.03 Å~2.15 Å 범위의 면간거리의 분포를 갖는데 이는 α -Fe의 (110) 면과 Fe₃B의 (321) 면의 회절을 함께 포함하고 있다. 두 번째 환부터 바깥쪽의 환의 직경비의 계산을 통해 BCC 구조임을 알 수 있으며, (b)에서와 마찬가지로 실제의 α -Fe의 면간 거리보다 0.06 Å 정도 큰 면간거리를 갖고 있다. 이로 보아 450°C에서 관찰된 Fe(Nd)의 BCC 상들이 이 온도에서도 계속 존재할 뿐만 아니라 새로운 Fe₃B 상이 생성되었음을 알 수 있다. (d)는 결정화가 일어나는 온도보다 10°C 높은 560°C에서 열처리한 리본의 미세조직으로서 약 10 nm 정도의 크기를 가진 결정립들로 구성되어 있다. 회절 도형의 각 환들은 Nd₂Fe₁₄B 상의 각 면간 거리와 잘 일치하고 있으며 α -Fe와 Fe₃B 상들도 함께 존재하고 있다. 하지만 결정화가 모두 끝난 625°C에서 열처리한 리본(e)의 경우는 모든 환들이 Nd₂Fe₁₄B 상의 각 면들과 잘 일치하며 Fe₃B 상의 (220/321) 면의 회절은 나타나지 않는다. α -Fe(Nd) 상의 경우 (110) 면의 면간거리가 기지상인 Nd₂Fe₁₄B 상의 (410/314/331/006) 등의 면간거리와 거의 같아서 식별이 어려우나 (200/211) 면의 약한 회절이 나타남으로 보아 일부가 결정화 후에도 존재함을 알 수 있다. 이와같이 강자성상인 Nd₂Fe₁₄B 상으로 결정화가 일어나는 과정에서 석출된 α -Fe, Fe₃B 상들은 보자력이 작은 연자성상이지만 Nd₂Fe₁₄B 보다 높은 포화 자화량(M_s)을 가진다. 따라서 온도의 증가와 함께 생성되는 재료의 자화량 변화를 측정함으로써 자성

상의 변화를 분석할 수 있다.

Fig. 5는 급속응고속도가 가장 빠른 40 m/s의 리본을 열자화 분석한 결과이다. 온도 가열시 두 번의 자화량이 저하되는 온도가 170°C와 320°C에서 나타나고 있는데 이것은 최초 리본 내에 존재하던 비정질과 일부의 Nd₂Fe₁₄B 상의 큐리온도와 일치한다. 비록 X-선 회절분석과 TEM을 이용한 분석시에는 확인할 수 없었지만 급속응고한 직후 이미 Nd₂Fe₁₄B 상이 일부 형성되어 있음을 보여주는 것이다. 또한 주목할 것은 이후 370°C와 490°C에서 특이하게도 두차례 자화량의 증가하고 있는 것이다. 이 사실은 비정질로부터 Nd₂Fe₁₄B 상의 결정화도중 강자성의 성격을 갖는 상이 생성됨을 의미하며 Fig. 4의 투과전자현미경의 분석 결과에서 언급한 바와 같이 강자성의 자기적 특성을 갖는 α -Fe와 Fe₃B 상이 생성되는 것을 확인시켜주는 결과라 할 수 있다. 하지만 냉각시에는 Fe₃B 상의 큐리온도 이하로 냉각되어도 Fe₃B 상의 존재로 인한 자화량의 증가가 보이지 않는다. 이 사실로 미루어 Fe₃B 상은 비가역적으로 생성되는 것으로서 Nd₂Fe₁₄B 상이 결정화 후에는 사라지는 준안정상임을 알 수 있다. Y.Z. Zang[10] 등은 본 연구의 조성보다 Fe의 함량이 다소 많은 Nd_{13.5}Fe₈₁B_{5.5} 비정질합금으로부터 P4₂/mmn 공간군의 결정학 구조를 갖는 Nd₂Fe₁₄B 상이 결정화되기 위해서는 Fe₃B 상이 먼저 형성되어 핵으로 작용한다고 하였는데, 본 실험의 결과도 이와 일치하였다. 한편 Nd₂Fe₁₄B(큐리온도 310°C)나 Fe₃B(큐리온도 560°C)의 큐리온도 이후에도 자화량이 완전히 소멸되지 않으며 본 측정기기의 한계 온도인 720°C 이후에도 유지되고 있다. 이로 미루어 X-선 회절 분석과 전자회절도형 분석에서도 설명한 바와 같이 Nd₂Fe₁₄B의

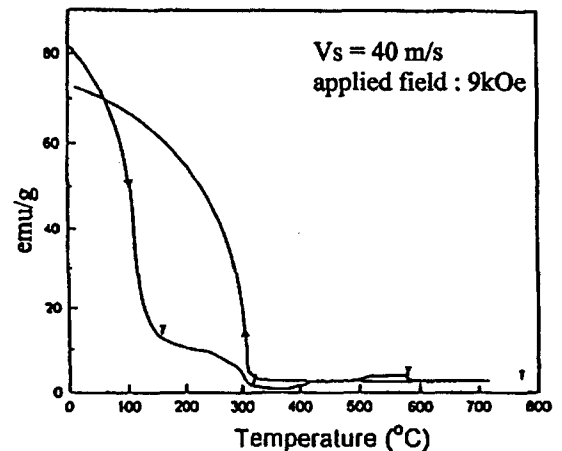


Fig. 5. TMA scans of the over quenched Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60} ribbon fabricated at the wheel surface velocity of 40 m/s.

결정화 이후 α -Fe(큐리온도 770°C)상이 잔존함을 열자기 분석의 결과에서 다시 한번 확인할 수 있었다.

4. 결 론

$Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60}$ 급속응고된 리본의 결정화 후 보자력 특성에 미치는 냉각속도의 영향을 조사하기 위해 비정질로 부터의 결정화 거동을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

$Nd_{14.73}Fe_{78.67}B_{6.60}$ 비정질 조직으로부터 370°C에서 α -Fe 상이 석출하며 이어 490°C에서는 Fe_3B 상이 석출한다. 이어 550°C에서부터 Fe_3B 상을 핵으로 하여 $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 결정화가 일어나 약 600°C에서 끝난다. 앞서 석출된 α -Fe 상은 결정화하는 과정에서 사라지지 않으며 결정화가 완전히 끝난 후에도 조직내에 잔류한다. 결국 급속응고속도가 큰 리본일 수록 열처리를 통해 실용자석으로 제조된 후 연자성상인 α -Fe 상이 재료 내에 많은 양이 존재하게 되며 이로 인해 기지상($Nd_2Fe_{14}B$)의 탈자화가 가속되어 보자력은 감소하였다.

참 고 문 헌

- [1] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa and Yamamoto and Y. Matsuura, J. Appl. Phys. 55 (1984) 2083.
- [2] J.J. Croat, J.F. Herbst, R.W. Lee and F.E. Pinlerton, J. Appl. Phys. 55 (1984) 2078.
- [3] R.W. Lee, Appl. Phys. Lett. 46 (1985) 790.
- [4] Y. Nozawa, K. Iwasaki, S. Tanigawa, M. Tokunaga and H. Harada, J. Appl. Phys. 64 (1988) 5285.
- [5] M. Tokunaga, Y. Nozawa, K. Iwasaki, S. Tanigawa and H. Harada, J. Magn. Magn. Mater. 80 (1989) 80.
- [6] Lin Li and C.D. Graham, Jr., IEEE Trans. Mag. 28 (1992) 2130.
- [7] K. Iwasaki, M. Shinoda, S. Tanigawa and M. Tokunaga, IEEE Trans. Mag. 28 (1992) 2850.
- [8] K. Ohmori, Lin Li and C.D. Graham, Jr., IEEE Trans. 28 (1992) 2139.
- [9] M. Tokunaga, Y. Nozawa, K. Iwasaki, M. Endoh S. Taniagwa and H. Hirada, IEEE Trans. Magn. 25 (1989) 356.
- [10] Y.Z. Zang, Y.Z. Wang and G.C. Hadjipanayis, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 232 (1991) 269.