

(Nd, Dy)-Fe-B 소결자석의 성형조건에 따른 자기특성 변화

남궁석 · 이민우 · 한세준 · 장태석*

선문대학교 대학원 재료금속공학과

Variation of Magnetic Properties of (Nd, Dy)-Fe-B Sintered Magnets with Compaction Conditions

S. Namkung, M. W. Lee, S. J. Han, and T. S. Jang*

Department of Materials and Metallurgical Engineering, Graduate School,
Sunmoon University, Asan, Choongnam 336-708, Korea

(Received October 5, 2011; Revised November 25, 2011; Accepted December 3, 2011)

Abstract In order to improve the remanence of (Nd, Dy)-Fe-B sintered magnets, we investigated the influence of compaction conditions such as packing density, applied field and green density on the magnetic properties. While the remanence decreased with increasing the packing density and green density, it increased with the increase of the applied field. In addition, XRD analysis revealed that the remanence was enhanced as the degree of powder alignment was improved. The green density was more influential on the remanence than the packing density and applied field.

Keywords: Nd-Fe-B magnet, Compaction, Magnetic property, Alignment of powder

1. 서 론

Nd-Fe-B 소결자석은 강자성상인 Nd₂Fe₁₄B 주상과 비자성상인 Nd-rich 계면상으로 이루어져 있다[1]. Nd₂Fe₁₄B 결정구조는 a=0.880 nm와 c=1.219 nm의 격자상수를 갖는 tetragonal 구조이며, 공간그룹은 P4₂/mnm으로 분류된다[2]. 격자상수를 통해서도 알 수 있듯이, Nd₂Fe₁₄B는 c축의 길이가 더 긴 형태로서 결정자기 이방성을 갖는다. 따라서 이방화 특성을 갖는 Nd-Fe-B 소결자석은 이방화를 극대화하기 위하여 젯밀분쇄공정에 의하여 제조된 Nd-Fe-B 단결정 합금분말을 자장성형 공정을 통해 자장방향으로 정렬한 후, 소결 및 열처리 단계에서 분말의 배향을 유지하면서 액상소결 수축과정을 통하여 제조된다. 이러한 결정자기이방성과 큰 보자력 때문에 Nd-Fe-B 소결자석은 현재 알려진 자석 중에 가장 높은 최대자기에너지((BH)_{max})를 가지며, VCM, 핸드폰, 오디오 시스템과 같이 소형·경량화가 필요한 부품이나 제품에 주로 사용되고 있다[3]. 이러한 소형·경량화에는 자석의 에너지가 높을

수록 유리하기 때문에, 잔류자속밀도(B_r)를 향상시켜 자석의 최대자기에너지를 높이는 기술이 필요하다.

자석의 (BH)_{max}와 직접적으로 관련이 있는 B_r은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다[4].

$$B_r \propto M_s \cdot \beta \cdot \frac{\rho}{\rho_0} \cdot (1 - \alpha) \cdot f \quad (1)$$

여기서 M_s는 강자성상인 Nd₂Fe₁₄B의 포화자화, β는 M_s의 온도계수, (ρ/ρ₀)는 상대밀도, α는 비자성상의 부피비율, f는 Nd₂Fe₁₄B 결정립의 배향도를 나타낸다. 소결자석의 (BH)_{max}은 (μ₀B_r²/4)와 유사하기 때문에 B_r를 증가시킴으로써 자석의 에너지를 향상시킬 수 있다. 식 (1)에 나타난 B_r에 영향을 미치는 여러 가지 인자들 중에서, Nd₂Fe₁₄B의 포화자화, 즉 4πM_s는 16 kG로 알려져 있고[5], 온도계수는 포화자화값과 함께 재료의 고유특성으로서 쉽게 변화시킬 수가 없다. 자성상의 부피비는 Nd₂Fe₁₄B의 화학양론적 조성에 가깝게 합금설계를 함으로써 증가시킬 수는 있으나 화학양론적 조성에 가까울수록 모함금 제조과정에서 Fe의 정출 가능성이 높아지므로 그 한계가 있다. 나머지

*Corresponding Author : T. S. Jang, TEL: +82-41-530-2341, FAX: +82-41-544-1857, E-mail: tsjang@sunmoon.ac.kr

인자인 상대밀도와 결정립 배향도는 모합금 및 분말 제조, 자장성형, 소결, 열처리 등 여러 제조공정에 의하여 영향을 받게 된다. 특히, 배향도 f 는 주로 분말을 자장중에서 정렬/성형하는 과정으로부터 결정되며, 소결자석 제조공정상 B_r 및 $(BH)_{max}$ 의 크기를 좌우하는 중요한 역할을 한다.

따라서, 본 연구에서는 자장성형중의 분말정렬도 개선을 통하여 결정립 배향도를 향상시키고자 하였다. 이를 위하여, 충전밀도, 인가자장, 성형밀도 등 자장성형 공정변수들이 소결자석의 결정립 배향도와 자기 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 25 kOe 이상의 고보자력 자석 제조를 목표로 하여 이방성자장이 큰 Dy를 첨가하여 $Nd_{12.8}Dy_{2.0}Fe_{76.4}B_{6.0}M_{2.8}$ (at%, M = Cu, Al, Co, Nb) 조성의 합금을 용해한 후 스트립캐스터를 통해 급속 냉각하여 두께가 약 0.2~0.4 mm인 합금스트립을 제조하였다. 제조된 스트립은 0.1 MPa의 수소압력으로 400°C에서 2시간 동안 수소처리를 실시한 후 진공 분위기에서 550°C의 온도로 가열하여 수소를 제거하였다. 수소/탈수소 처리된 스트립은 젯밀을 이용하여 약 4~5 μm 의 분말로 제조하였다. 충전밀도와 인가자장에 따른 분말의 정렬도를 측정하기 위하여 제조된

분말을 1.6~2.2 g/cm^3 의 다양한 충전밀도로 충전한 후 인가자장을 1.4~2.2 T로 변경하면서 3.65 g/cm^3 의 성형밀도로 일축자장성형을 하였다. 또한, 성형밀도에 따른 분말의 정렬도를 관찰하기 위하여, 1.6 g/cm^3 의 충전밀도로 충전한 후 3.18~3.86 g/cm^3 로 성형밀도를 변경하며 2.2 T의 자장하에서 성형하였다. 제조된 성형체의 크기는 길이 20 mm, 폭(자장정렬방향) 11 mm, 높이 28~32 mm 였다. 성형체는 1070°C에서 4시간 동안 진공소결 한 후 850°C에서 2시간 동안 1차 열처리를 하였고, 2차 및 3차 열처리는 각각 530°C와 500°C에서 2시간씩 진공분위기에서 실시하였다. 제조된 소결체의 결정립 배향도를 측정하기 위하여 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, Rigaku DMAX 2200)를 이용하였고, 자구관찰을 위하여 편광광학현미경을 이용하였다. 소결체의 자기특성은 BH loop tracer(Magnet physik Permagraph C-300)를 이용하여 측정하였으며, 상온에서의 자기특성을 평가하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Nd-Fe-B 소결자석을 제조하기 위한 자장성형은 일반적으로 axial die pressing(ADP) 방법과 transverse die pressing(TDP) 방법으로 실시한다. ADP 방법은 제품 형상에 가깝게 성형하거나 ring 형상과 같은 제품을 성형하기에 적합

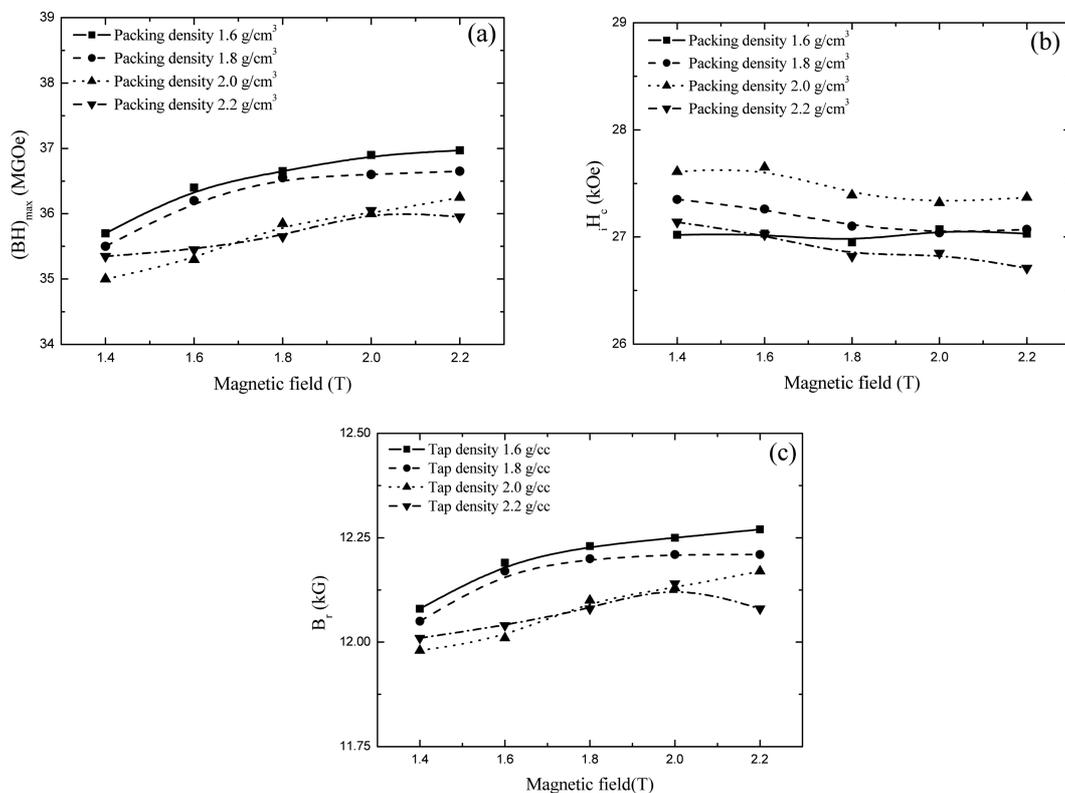


Fig. 1. Variation of (a) $(BH)_{max}$, (b) H_c and (c) B_r with packing densities at different applied magnetic fields.

하지만 정렬도는 TDP 방법보다 떨어진다[4]. 따라서 본 연구에서는 TDP 방법을 이용하여 실험하였다.

그림 1은 충전밀도(1.6~2.2 g/cm³)와 인가자장(1.4~2.2 T)의 변화에 따른 (BH)_{max}, 보자력 및 B_r의 변화를 보여주고 있다. 그림에서와 같이 충전밀도가 감소할수록, 그리고 인가자장이 커질수록 (BH)_{max}가 증가하는 경향을 보이고 있으며, B_r 또한 유사한 경향을 보이고 있다. 이와 같이 B_r과 (BH)_{max}가 유사한 경향을 보이는 것은 서론에서 언급한 바와 같이 (BH)_{max}는 B_r의 크기에 비례하기 때문이다. 반대로 보자력은 충전밀도가 커질수록, 또한 인가자장이 감소할수록 증가하는 경향을 보이고 있으나, 충전밀도가 2.2 g/cm³에 이르면 인가자장의 크기에 관계없이 전반적으로 보자력이 다시 감소함에 따라, 충전밀도에 따른 보자력의 증가에는 어느 한계가 있음을 알 수 있다. 충전밀도는 정자장을 인가하기 전의 분말의 밀집상태를 나타내는 것으로, 충전밀도가 낮을수록 분말들이 자장방향으로 회전하기 위한 공간이 충분하기 때문에 자장이 인가되었을 때 쉽게 정렬이 된 것으로 보이며, 충전밀도가 증가하면 분말들간에 충분한 공간이 확보되지 않아 배향도가 낮아지는 것으로 보인다. 따라서 더 충분한 공간을 확보하고자 더 낮은 충전밀도를 구현하려 하였으나, 1.6 g/cm³ 이하의 충전밀도로 성형할 경우 성형다이의 공간부족으로 측정을 위한 최소한의 크기를 얻을 수 없어서 그 이하의 충전밀도는 구현하지 못하였다. 또한, 인가자장은 분말이 회전할 수 있는 힘을 부여해 주는 것으로써 자장의 세기가 커질수록 분말의 정렬에 도움이 되는 것으로 판단된다.

NdFeB 자성분말은 4~5 μm의 단결정 분말들로 이루어져 있으며, 성형과정중에 분말이 압력을 받게 되면 분말의 크기가 작아서 작은 압력으로는 높은 성형밀도를 얻을 수 없으며, 변형이 쉽게 되지 않아 spring-back이 발생하여 성형체에 쉽게 크랙이 발생하게 된다[6]. 따라서 성형밀도에

따른 자기특성의 변화를 조사하기 위한 시편은 성형 후 손으로 다룰 수 있는 3.1 g/cm³ 이상의 성형밀도와 성형체가 깨지지 않는 3.9 g/cm³ 이하의 성형 밀도로 제조하였다. 이때 충전밀도는 1.6 g/cm³, 인가자장은 2.2 T로 고정하였다. 성형밀도가 증가하면 그림 2에 나타난 바와 같이 보자력은 증가하나 (BH)_{max}는 감소하는 경향을 보이고 있다. 성형과정에서는 충전된 분말을 정자장이 인가된 상태에서 목표하는 성형밀도까지 압력을 가하여 성형하게 된다. 따라서 충전된 분말은 초기 인가자장에 의해 정렬된 위치에서 빈 공간으로 위치이동을 하게 되고, 이와 같은 성형치밀화 과정을 통해 일정부분 단결정 분말들의 배향틀어짐이 필연적으로 일어나게 된다. 따라서 성형밀도가 증가하면서 분말의 정렬이 틀어짐에 따라 결정립 배향도는 감소하여 (BH)_{max}가 감소한 것으로 판단된다.

일반적으로, NdFeB 소결자석의 보자력은 식 (2)와 같이 결정립의 배향도와 관계가 있다[7].

$$H_{ci} = \frac{2K_1}{M_s} \alpha_k \alpha_{\psi} - N_{eff}(4\pi M_s) \quad (2)$$

여기서, K₁는 자기결정이방성상수(magneto-crystalline anisotropy constant), M_s는 포화자화(saturation magnetization), α_k는 결정에너지의 불균일성에 의한 pinning 또는 nucleation에 의한 효과(the pinning or nucleation effect of the inhomogeneity of the crystalline energy), α_ψ는 배향이 틀어진 결정립(misalignment of grains)을 의미한다. 따라서, 앞에서 언급한 충전밀도의 증가, 인가자장의 감소, 성형밀도의 증가에 의한 보자력의 증가는 주로 결정립 배향이 흐트러진 것에 기인하는 것으로, 보자력과 정렬도의 관계에 대한 기존의 연구결과[8]와도 잘 일치하고 있다.

결정립 배향도를 좀 더 정확하게 비교하고자 소결자석의 결정립 정렬방향에 대한 XRD 분석을 실시하여 texture coefficient를 계산하였고, 이를 인가자장, 충전밀도, 성형밀도에 따른 B_r의 변화와 비교하여 그림 3에 나타내었다. Texture coefficient는 식 (3)을 이용하여 구하였다.

$$Texture\ Coefficient = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \frac{1}{n} \sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \quad (3)$$

여기서, I(hkl)은 측정된 상대강도, I₀(hkl)은 JCPDS 카드에서의 상대강도, n은 회절면의 수이다[9]. 그림 3에 나타난 바와 같이 B_r와 texture coefficient의 변화는 서로 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 앞에서 설명한 바와 같이 인가자장이 증가할수록 B_r이 증가하며, 이는 texture coefficient 값의 변화에서도 알 수 있듯이 결정립 배향도의 증가에 따른 것이다. 충전밀도와 성형밀도가 증가하면 결정립 배향의 틀어짐에 의해 B_r이 감소하는 것은 그림 3(b), (c)에 나타난 것처럼 texture coefficient의 변화를 통해 확인할 수 있었다. 또한, NdFeB 소결자석에서의 이러한 결정립 배향

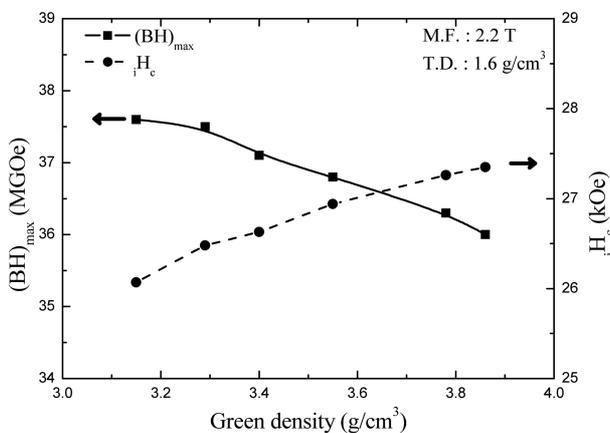


Fig. 2. Variation of (BH)_{max} and H_c as a function of green densities.

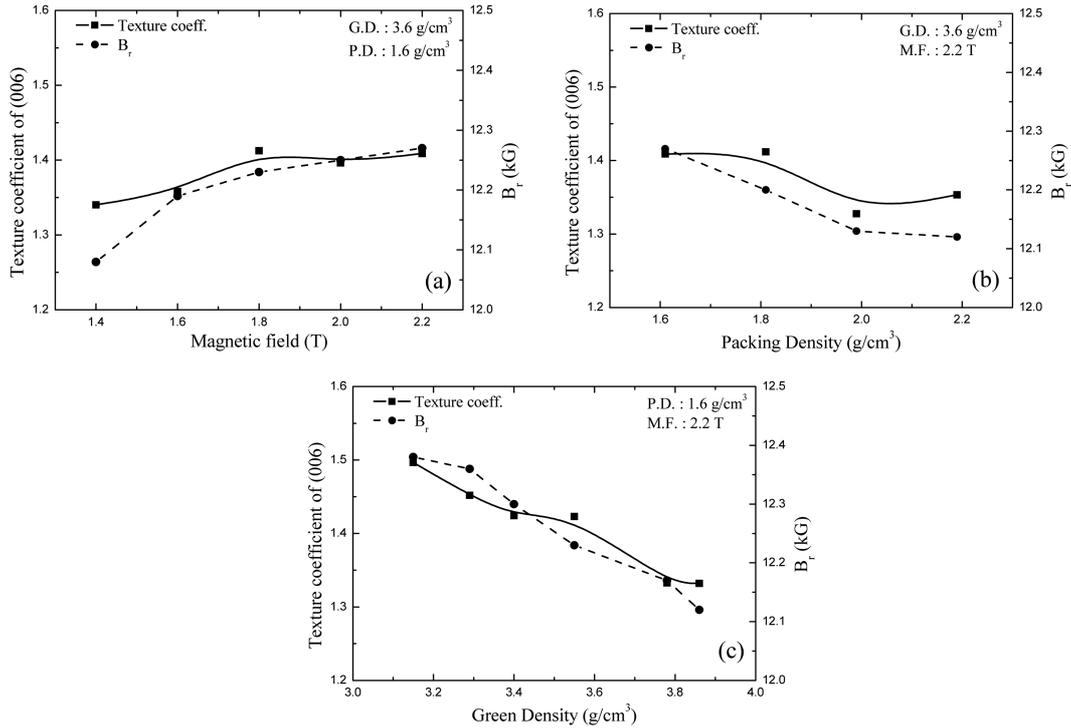


Fig. 3. Variation of texture coefficient and B_r as a function of (a) magnetic fields, (b) packing densities, and (c) green densities.

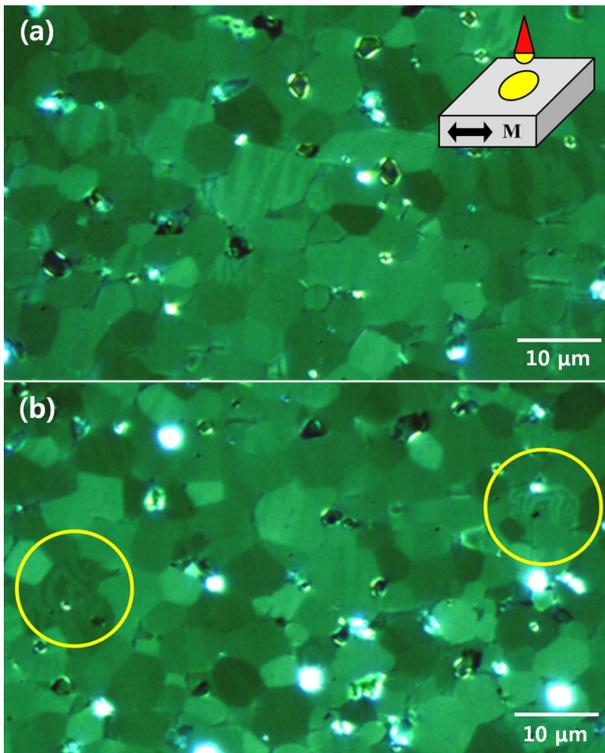


Fig. 4. Magnetic domain images of NdFeB sintered magnets prepared at the green density of (a) 3.18 g/cm^3 and (b) 3.86 g/cm^3 .

들어짐은 그림 3에 나타난 바와 같이, texture coefficient의 측정상의 오차를 감안하더라도, 충전밀도나 인가자장의 변화보다는 성형밀도의 변화에 의해 크게 좌우되는 것을

알 수 있었다.

이방성 소결자석에서의 결정립 배향 상태를 파악할 수 있는 다른 방법으로 편광현미경을 이용하여 자구패턴을 관찰하는 방법이 있다. 편광현미경으로 영구자석의 자구를 관찰하게 되면 결정립내의 자구패턴이 자장방향과 자장직각방향으로 서로 다른 형상을 갖게 되므로, 자구패턴의 관찰에 의하여 미세조직 정렬도를 확인할 수 있다. 그러나, 배향이 틀어진 각도에 따라 자구형상의 구분이 쉽지 않기 때문에 정량화하기에는 어려움이 있다. 성형밀도 3.18 과 3.86 g/cm^3 로 각각 성형하여 소결한 소결체에 대하여 편광현미경으로 관찰한 자구패턴을 그림 4에 나타내었다. 그림은 자장방향에 수직인 방향에서 자구를 관찰한 것으로서 줄무늬(stripe)의 자구 이미지가 관찰되어야 자장방향으로 정렬된 것이다. 그러나, 3.86 g/cm^3 으로 성형한 소결체의 경우, 그림 4(b)에 표시된 바와 같이 줄무늬가 아닌 자장방향에 평행하게 관찰할 때 보이는 자구이미지(maze pattern)와 각도가 틀어져 보이는 형상이 관찰되었다.

4. 결 론

성형공정의 주요 변수인 충전밀도, 인가자장, 성형밀도의 변화에 따른 NdFeB 소결자석의 자기특성 변화를 조사하였다. 이를 통하여 충전밀도와 성형밀도가 증가하면 소결체의 결정립 배향 들어짐이 증가하고, 이로 인해 보자력은 증가하는 반면, B_r 은 감소하는 것을 확인하였다. 반면

에 인가자장의 경우 그 세기가 증가할수록 결정립 배향도가 증가하면서 B_r 도 증가하였다.

따라서, B_r 의 향상을 통하여 최적의 $(BH)_{max}$ 값을 얻기 위해서는 인가자장의 세기를 최대로 하고, 충전밀도와 성형밀도를 가능한 최저로 하여 자성분말을 성형하는 것이 바람직하다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] M. Sagawa, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura and Y. Matsuura: Japanese J. Appl. Phys., **26** (1987) 785.
 [2] J. F. Herbst, J. J. Croat, F. E. Pinkerton and W. B. Yelon:

- Phys. Rev., **29** (1984) 4176.
 [3] Y. Kaneko, F. Kuniyoshi and N. Ishigaki: J. Alloys and compd., **408-412** (2006) 1344.
 [4] Y. Kaneko: Proc. 16th Int. Workshop on REPM and their Applications, **2** (2000) 83.
 [5] J. F. Herbst and J. J. Croat: J. Magn. Magn. Mater., **100** (1991) 57.
 [6] R. M. German: Powder Metallurgy Science, 2nd (Ed.), Metal Powder Industry, Princeton, (1994) 225.
 [7] H. Kronmüller, K. D. Durst and M. Sagawa: J. Magn. Magn. Mater., **74** (1988) 291.
 [8] Y. Matsuura: J. Magn. Magn. Mater., **303** (2006) 344.
 [9] C. S. Barret and T. B. Massalski: Structure of Metals: Crystallographic Methods, Principles and Data, 3rd (Ed.), McGraw Hill, New York, (1966) 205.

이 논문을 지난 30여 년간 한국분말야금학회 발전 및 기술개발에 큰 업적을 남기신 울산대학교 권영순 교수님의 정년을 기념하여 헌정합니다.