

Strip-cast 조건이 Nd-Fe-B 합금의 미세조직 형성에 미치는 영향

이대훈 · 장태석*

선문대학교 재료화학공학과, 충남 아산시 탕정면 선문대학교, 336-708

김동환 · 김승호

자화전자 연구소, 충북 청주시 송정동 4공단, 361-290

(2002년 1월 17일 받음, 2002년 2월 15일 최종수정본 받음)

고에너지 Nd-Fe-B 소결자석 제조용 strip-cast 합금의 미세조직 개선을 위하여, Nd-Fe-B 합금을 다양한 조건하에서 strip casting법으로 제조한 후, 제조 조건이 상 형성, 상 분포 및 조직 형성에 미치는 영향을 조사하였다. 냉각속도 즉, wheel speed가 5 m/s 이하일 때 고틱성 소결자석 제조에 적합한 미세조직을 갖는 strip 합금들을 제조할 수 있었으며, 이때의 한계 조성은 Nd₁₄Fe₇₉B₇ 정도로 추정되었다. 또한 조성에 상관없이 5 m/s 이하에서는 strip 표면에 수직인 방향으로 <001> preferred orientation이 발생하였는데, 이것은 궁극적으로 합금의 분쇄 · 성형시 결정립 배향도 향상에 유리하게 작용할 것으로 보인다. 한편 냉각속도가 증가할수록 Nd₂Fe₁₄B 결정립의 미세화로 인하여 보자력이 증가하였으나, Nd 함량이 감소할 경우 α-Fe 정출의 증가로 인하여 보자력이 감소하였다.

주제어 : strip-casting, 소결자석, 미세조직, 우선배향

I. 서 론

Nd-Fe-B 소결자석의 자기적 특성은 잔류자화와 보자력의 크기에 의해 좌우된다. 잔류자화를 높이기 위해서는 강자성상의 포화자화값과 소결밀도를 올리는 한편, 비자성상의 양은 최대한 줄이고 강자성상의 결정배향도를 증가시켜야 하며, 보자력의 향상을 위해서는 소결체를 구성하는 각 상을 균질하게 제어하고 미세한 결정립이 균일하게 분포하도록 하는 미세조직 제어기술이 필수적이다. 그러나 Nd-Fe-B 소결자석의 보자력은 상온에서 이 자석을 응용하는데 필요한 보자력보다 충분히 크므로, 고틱성의 소결자석을 얻기 위해서는, 즉 소결자석의 에너지적을 증가시키기 위해서는 잔류자화를 증가시키는 것이 선결조건이다. 잔류자화값을 증가시키기 위해서는 액상소결을 위한 비자성상이 확보되는 범위내에서 합금의 조성을 될 수 있는 대로 정량적 조성에 접근시켜, 강자성상의 양을 증가시키는 반면 보자력의 저하를 유발하는 α-Fe의 정출을 억제할 수 있도록 합금을 제조하는 것이 필요하다. 이와 같은 점을 충족시키기 위하여 최근에 제시된 방법이 ingot 대신 strip-casting법으로 제조된 Nd-Fe-B 합금을 원재료로 사용하고 결정배향도를 향상시키기 위해 RIP(Rubber Isostatic Press)를 실시하는 것이다.

Strip-casting법으로 소결자석 제조용 합금을 제조할 경우 빠른 냉각속도로 인하여 α-Fe의 정출과 조대한 Nd-rich pocket을 억제할 수 있으며, 미세하게 분포된 Nd₂Fe₁₄B 조직 사이

에서 Nd-rich 상이 균일하게 분포됨에 따라 액상소결에 필요한 Nd의 양도 최소화시킬 수 있는 것으로 알려져 있다[1,2]. 또한 ingot 합금에서 종종 나타나는 편석에 의한 조성과 조직의 불균일성[3,4]도 개선할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 실제로 일본에서 개발된 (BH)_{max} = 55.8 MGOe의 소결자석[5]도 이와 같이 strip-casting법으로 제조한 합금을 사용하여 제조된 것이다. 그러므로 고에너지 소결자석의 제조를 위해서는 strip-cast 합금의 제조조건을 확립하는 것이 중요하다.

본 연구에서는, 고틱성 Nd-Fe-B 소결자석 제조용 strip-cast 합금의 최적 제조조건을 알아보기 위하여, 여러 가지 조성의 합금을 다양한 조건하에서 strip-casting법으로 제조한 후 이들 조성 및 제조 조건의 변화가 상형성, 상분포, 조직분포 등에 미치는 영향을 조사하였다.

II. 실험방법

Strip-cast 합금 제조를 위한 모합금들은 고순도의 원료(Fe: 99.9%, Nd: 99.9%, B: 99.5%)를 사용하여 Ar 분위기하에서 arc 용해하여 준비하였다. 이때 제조된 ingot의 무게는 각각 약 10g이었고, strip-casting시 첨가 원소들이 상이나 조직의 변화에 미치는 영향을 배제하기 위하여, 합금의 조성은 Nd, Fe, B로만 이루어진 순수한 삼원계로 하였다.

Strip-casting은, 냉각속도에 다양한 변화를 주기 위하여, melt overflow 방법 대신 용탕을 노즐을 통하여 분사하는 일반적인 melt-spinning 방법을 적용하여 실시하였다. 즉 제조된 모합금을 적당한 크기로 분쇄하여 석영관에 넣고 재용해

*Tel: (041)530-2341, E-mail: tsjang@email.sunmoon.ac.kr

한 후, Ar 분위기하에서 직경 200 mm, 두께 20 mm인 Cu wheel에 노즐을 통하여 용탕을 쏘아 strip을 제조하였다. 이때 노즐은 크기가 각각 3×0.4 mm, 5×0.4 mm, 7×0.4 mm인 직사각형 slit 형태로 제작하였다. 먼저 냉각속도의 변화, 즉 wheel 회전속도의 변화에 따른 상 및 조직의 변화, 특히 dendrite의 형성 유무와 자기 특성의 변화를 조사하기 위하여, 일반적인 소결자석의 조성보다 가장 유사한 Nd₁₅Fe₇₇B₈ 합금을 선택하여 wheel의 회전속도를 2.5, 5, 7.5, 10 m/s로 각각 변화시키면서 strip을 제조하였다. 제조된 strip은 두께 0.1~0.7 mm, 폭 8~22 mm였으며, 밀도는 약 7.3 g/cm³였다. 또한 조성 변화에 따른 상, 조직 및 자기특성의 변화를 조사하기 위하여, Nd₁₅Fe₇₇B₈ 외에 Fe의 함량을 높인 Nd₁₄Fe₇₉B₇, Nd₁₃Fe₈₀B₇, Nd₁₂Fe₈₂B₆ (Nd₂Fe₁₄B) 조성을 갖는 합금들을 선택, 3×0.4 mm의 노즐을 사용하여 2.5 m/s에서 strip을 제조하였다.

제조된 strip에서의 조직 변화 및 dendrite 형성 유무는 광학 현미경과 SEM(Hitachi 3100)을 이용하여 조사하였으며, X선 회절(Cu K α , Rigaku D-Max 2200)과 EDX를 이용하여 상 변화 및 상 분포를 조사하였다. Strip의 자기적 특성은

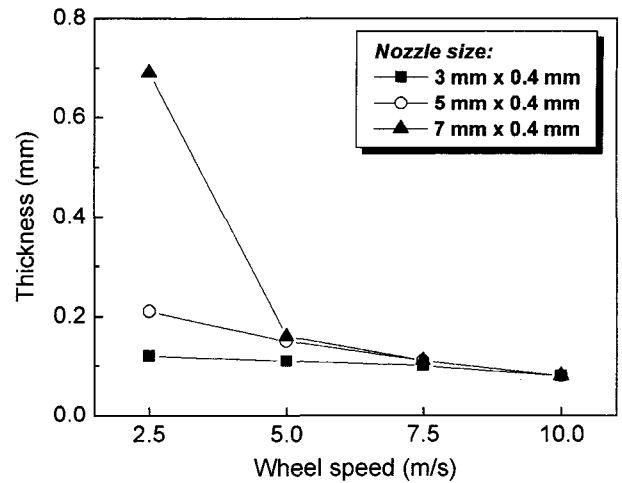


Fig. 1. Variation of thickness of the strip-cast Nd₁₅Fe₇₇B₈ with different wheel speed.

VSM을 이용하여 측정하였다. 이때 최대 인가자장은 20 kOe였고, 자장은 strip의 길이 방향으로 strip 표면에 평행하게 인가하였다.

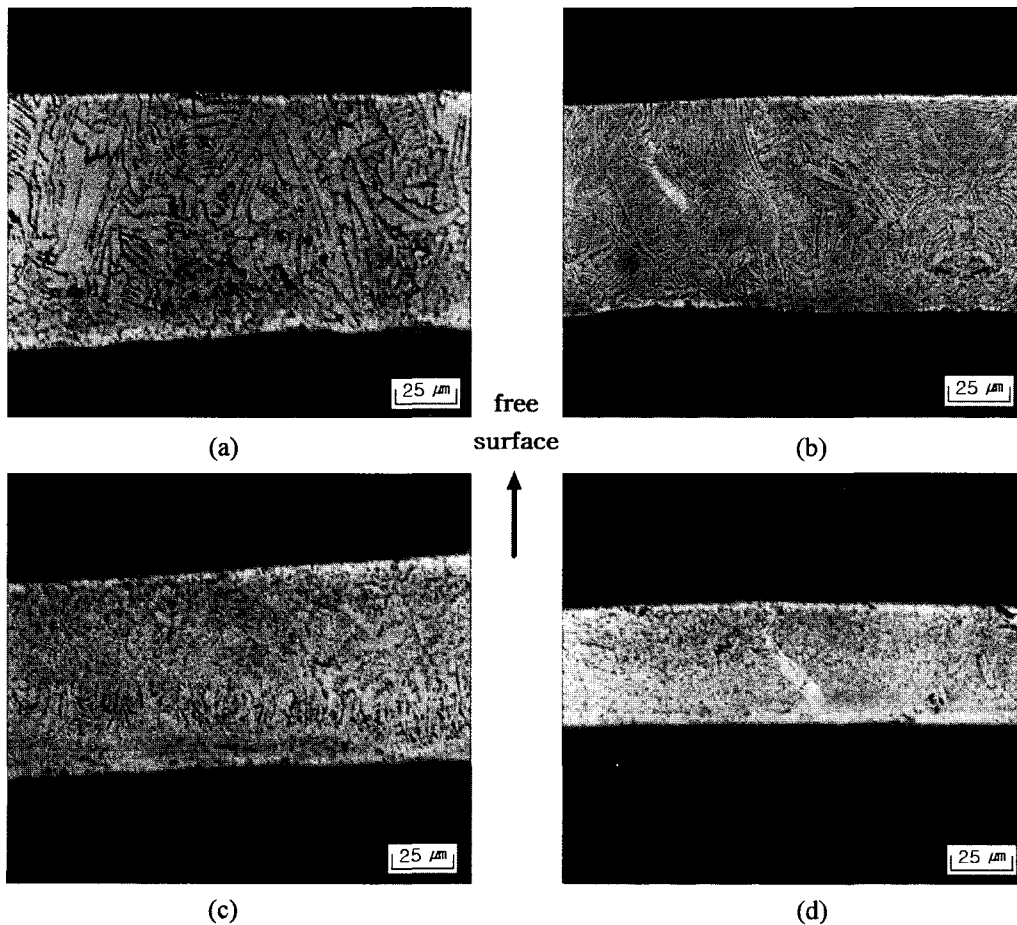


Fig. 2. Microstructures of Nd₁₅Fe₇₇B₈ strip cast at (a) 2.5 m/s, (b) 5 m/s, (c) 7.5 m/s, and (d) 10 m/s. (Nozzle size: 3×0.4 mm).

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 노즐의 크기를 3×0.4 mm, 5×0.4 mm, 7×0.4 mm로 변화시키면서, wheel speed, 즉 냉각속도를 2.5, 5, 7.5, 10 m/s로 증가시키며 제조한 $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ strip 합금의 두께 변화를 나타낸 것이다. 그림에 나타난 바와같이 wheel speed가 증가할수록 strip의 두께가 감소하는 것은, melt-spinning시에 회전속도가 증가하면 어느한계에 이르기까지 단위시간당 분사되는 용탕의 양이 상대적으로 감소하기 때문으로, 7×0.4 mm, 2.5 m/s로 제조된 strip을 제외하면 비교적 균일한 두께 감소 변화를 나타내고 있다. 그러나, strip의 두께가 너무 얇으면 분쇄후 단결정 분말 입자들의 형성시 grain size가 너무 작아지고, 그것은 최종 소결자석의 grain 정렬성을 악화시킨다. 따라서 strip 두께의 일정한 제한이 필요하다.

Fig. 2는 3×0.4 mm 노즐을 사용하여 각각 2.5, 5, 7.5, 10 m/s의 회전속도에서 제조한 $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ strip의 단면 미세조직을 나타낸 것이다. 사진의 밑부분은 quenched surface 부분

을, 윗부분은 free surface 부분을 나타낸 것으로서, 냉각속도 5 m/s 이하에서 quenched surface에서 free surface 방향으로 잘 발달된 수지상정을 관찰할 수 있었다. 이것은 용탕의 응고시 열전달이 quenched surface에서 free surface 방향으로 일어나며, 이 흐름을 따라 수지상정이 발달한 것임을 보여주는 것이다. 그러나 냉각속도가 더욱 증가한 7.5 m/s에서 제조된 strip의 경우에는, 수지상정이 형성될 시간이 부족하여 strip의 일부에서만 수지상정이 발달하는 것을 볼 수 있고, 10 m/s에 이르러서는 미세조직의 대부분이 미세한 결정질로 구성되어 있었다. 따라서 strip-casting시에 잘 발달된 수지상정 조직을 얻기 위해서는 wheel의 회전속도를 5 m/s 이하로 유지하는 것이 필요함을 알 수 있다.

Fig. 3은 노즐크기를 각각 3×0.4 mm, 5×0.4 mm, 7×0.4 mm로 하고, wheel speed를 2.5 m/s로 하여 제조한 strip들을 SEM back scattered electron mode로 관찰한 사진이다. Fig. 3a~Fig. 3c까지 노즐 크기에 관계없이 흰색의 Nd-rich 상과 검은색의 $Nd_2Fe_{14}B$ 상이 균일하게 분포되어 있는 것을

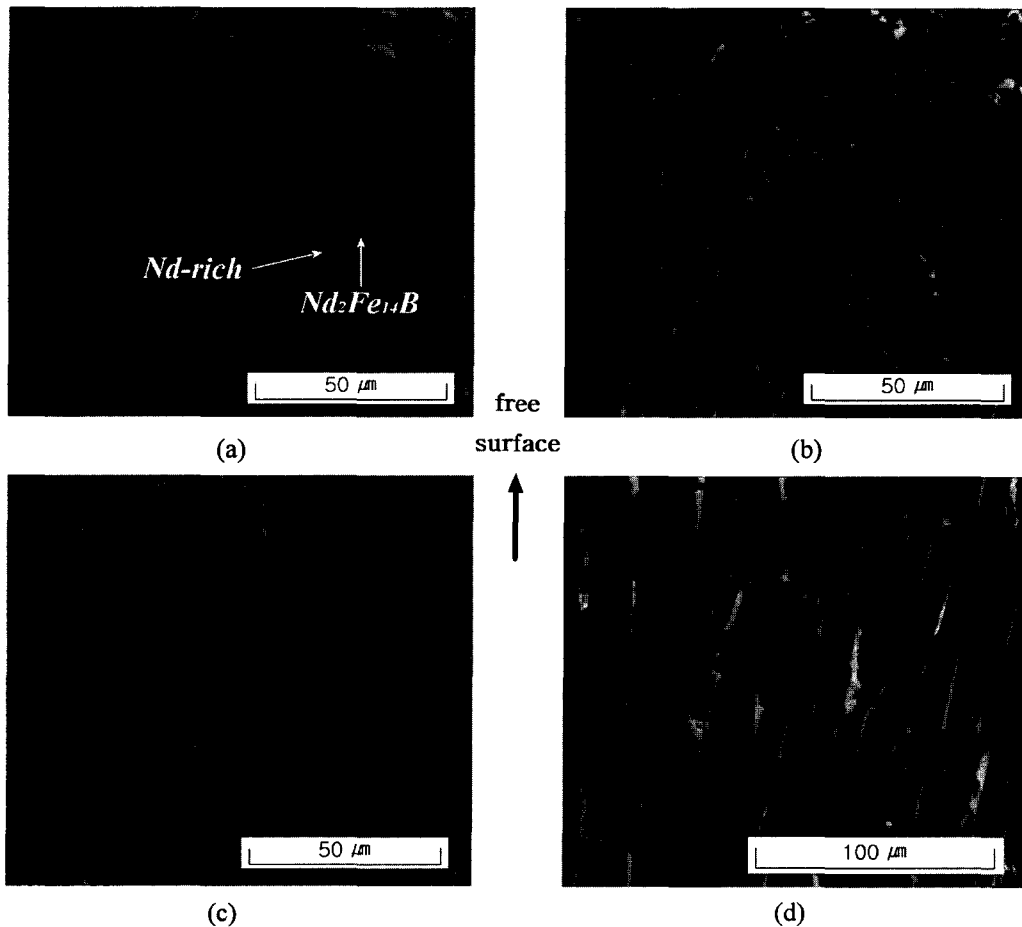


Fig. 3. Back scattered electron micrographs of $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ strip cast at 2.5 m/s with the nozzle of (a) 3×0.4 mm, (b) 5×0.4 mm, (c) 7×0.4 mm, and (d) for arc-melted $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ ingot.

확인할 수 있었으며, 기타 비자성상은 관찰되지 않았다. 이들 Nd-rich 상간의 간격은 4~7 μm로서 고틱성 소결자석 제조용 strip의 조건에 잘 부합되었다. 그러나 비교를 위해 Fig. 3d에 나타낸 arc 용해한 ingot의 SEM 사진에서는, 비록 α-Fe는 관찰되지 않았으나, Nd-rich상간의 분포가 불균일하고 그 간격도 매우 넓은 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이, Nd₁₅Fe₇₇B₈ 조성의 합금들은 strip-casting함으로써 α-Fe의 정출을 억제할 수 있는 동시에 5 m/s 이하의 wheel speed에서 고틱성 소결자석의 제조에 적합한 크기와 분포를 지닌 수지상정을 얻을 수 있었다. 그러나 실제 고틱성 소결자석을 얻기 위해서는 잔류자화를 향상시키면서 Nd-rich 상은 액상소결성과 보자력에 영향을 미치지 않는 범위에서 최대한 억제하는 것이 바람직하므로, 합금의 조성을 Nd₁₅Fe₇₇B₈ 외에 Nd₁₄Fe₇₉B₇, Nd₁₃Fe₈₀B₇, Nd₁₂Fe₈₂B₆으로 변화시키며, 즉 Nd₂Fe₁₄B의 정량적 조성에 접근해 가도록 조성을 변화시키면서, 3×0.4 mm 노즐을 사용하여 2.5 m/s에서 strip 합금을 제조하였다. Fig. 4는 조성변화에 따른 strip들의 SEM back scattered electron mode 사진들로서, Fig. 4a에서부터 Fig. 4d까지 Nd 함량이 감소할수록

Nd-rich 상의 감소와 함께 α-Fe가 증가하면서 수지상정이 사라지는 것을 관찰할 수 있다. 특히 Fig. 4d와 같이 Nd가 12 at.% 함유된 경우에는 Nd₂Fe₁₄B의 수지상정은 거의 관찰할 수 없었으며, 다량의 Fe가 분포하고 있었다. 따라서, Nd₂Fe₁₄B 수지상정의 발달정도와 Nd-rich 상의 양 및 분포 등을 고려할 때, Nd 함량은 적어도 14 at.% 정도로 유지하고, Fe 함량은 79 at.%로 제한한 Nd₁₄Fe₇₉B₇ 정도의 조성이 고틱성 소결자석 제조용 strip-cast 합금의 한계 조성일 것으로 추정된다.

Fig. 5는 냉각속도의 변화에 따른 strip에서의 상변화를 조사하기 위하여, 3×0.4 mm 노즐을 사용하여 제조한 strip들에 대한 x선 회절 결과를 나타낸 것이다. 그림에 나타난 것처럼 strip의 free surface 부분이 위로 향하도록 strip을 배열한 후 x선 회절을 실시한 결과, 5 m/s 이하에서는 strip 표면에 수직인 방향(quenched surface→free surface)으로, 즉 Nd₂Fe₁₄B 수지상정이 발달한 방향으로 뚜렷한 <001> preferred orientation이 일어난 것을 알 수 있다. 그러나 냉각속도가 증가하면 preferred orientation이 감소하는 경향을 보여, 대부분

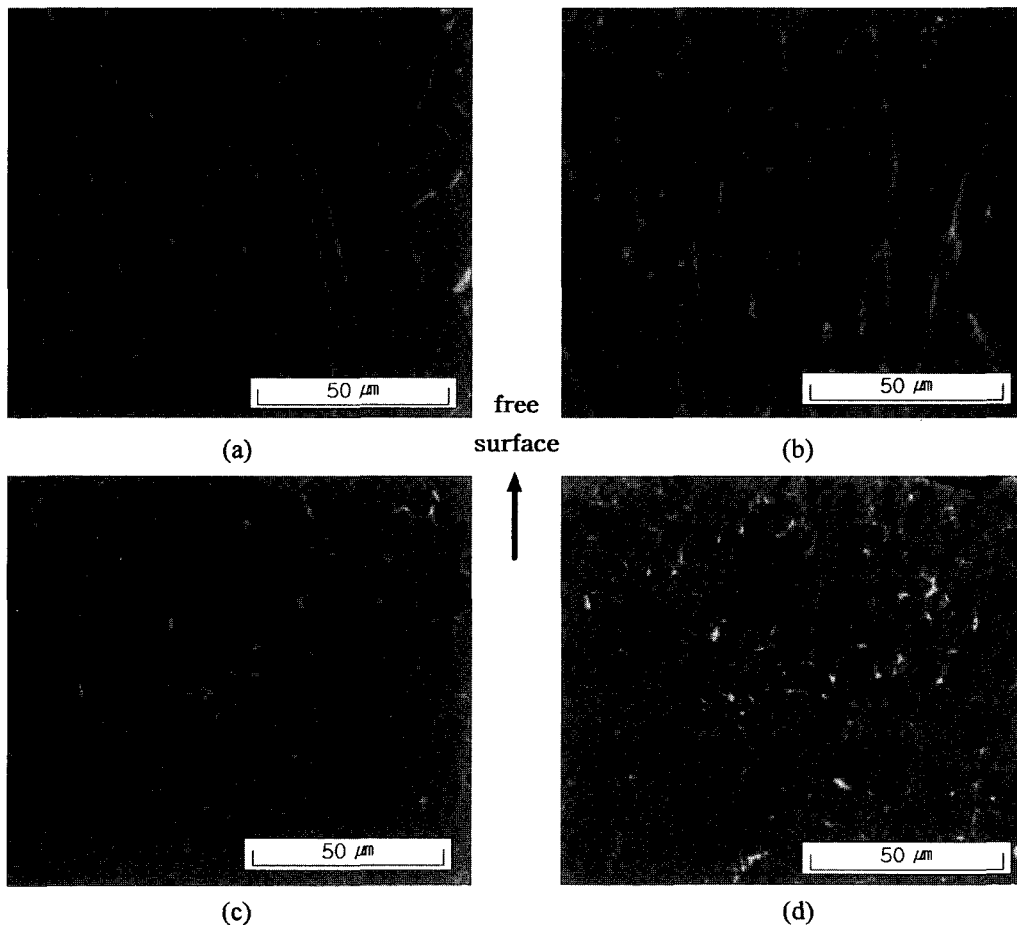


Fig. 4. Back scattered electron micrographs of (a) Nd₁₅Fe₇₇B₈, (b) Nd₁₄Fe₇₉B₇, (c) Nd₁₃Fe₈₀B₇, and (d) Nd₁₂Fe₈₂B₆ strip cast at 2.5 m/s (Nozzle size: 3×0.4 mm).

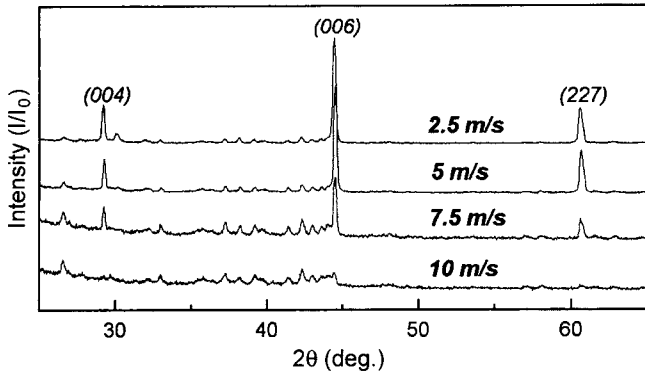


Fig. 5. X-ray (Cu K α) diffraction patterns of Nd₁₅Fe₇₇B₈ strip cast with the nozzle of 3×0.4 mm.

수지상정없이 미세한 조직으로만 이루어지는 10 m/s에서는 preferred orientation이 나타나지 않고 있다. 이와 같이 strip 표면에 수직인 방향으로 <001> preferred orientation이 형성되는 경향은 노즐 크기가 커질수록 증가하여 7×0.4 mm의 노즐로 제조한 strip에서는 10 m/s에서도 뚜렷한 preferred orientation을 보이고 있었다. 이것은 Nd₂Fe₁₄B 수지상정의 형성과 함께, 수지상정이 성장하는 방향으로 tetragonal Nd₂Fe₁₄B 결정도 자화용이축인 c-axis 방향으로 배열하고 있음을 말해 주는 것이다. 이와 같은 Nd₂Fe₁₄B 조직의 <001> preferred orientation은 분쇄 후 성형시 분말의 결정배향성에 유리하게 작용할 수 있다. <001> preferred orientation이 일어나는 것은 splat cooled 시편[6]이나, melt-spun 리본[7]에서도 관찰된 바 있지만, melt overflow 방법으로 제조한 strip[2]에서는 발견되지 않는 것으로 보고되고 있다. 또한 Fig. 6a에 나타난 바와 같이 조성변화에 관계없이 냉각속도가 느릴 경우에는 모든 조성에서, 특히 현미경 관찰(Fig. 4)에 의해 Fe가 상당히 많이 정출한 것으로 확인된 Nd 12 at.%의 경우에서도 strip 표면에 수직인 방향(quenched surface → free surface)으로 <001> preferred orientation이 뚜렷하게 일어나는 것을 알 수 있다. 이와 같이 모든 strip 합금에서 냉각속도의 변화나 조성의 변화에 관계없이 <001> preferred orientation이 일어나는 것은 상당히 특이한 현상으로, 그 원인을 규명하기 위해서는 보다 세밀한 조사가 수행되어야 할 것으로 보인다. 그럼에도 불구하고, 이와 같이 preferred orientation이 일어나는 것은 합금을 분쇄한 후 자장성형할 때 결정립의 배향성 향상에 기여하여 소결자석의 잔류자화가 증가되는 긍정적 효과를 가져올 수 있다. 한편 strip을 40 μm 이하로 분쇄하여 x선 회절을 해본 결과, Fig. 6b에 나타난 것처럼 모든 경우에서 전형적인 Nd₂Fe₁₄B의 분말회절 패턴을 보이면서 (410) peak이 가장 강하게 나타나고 있음을 알 수 있었다.

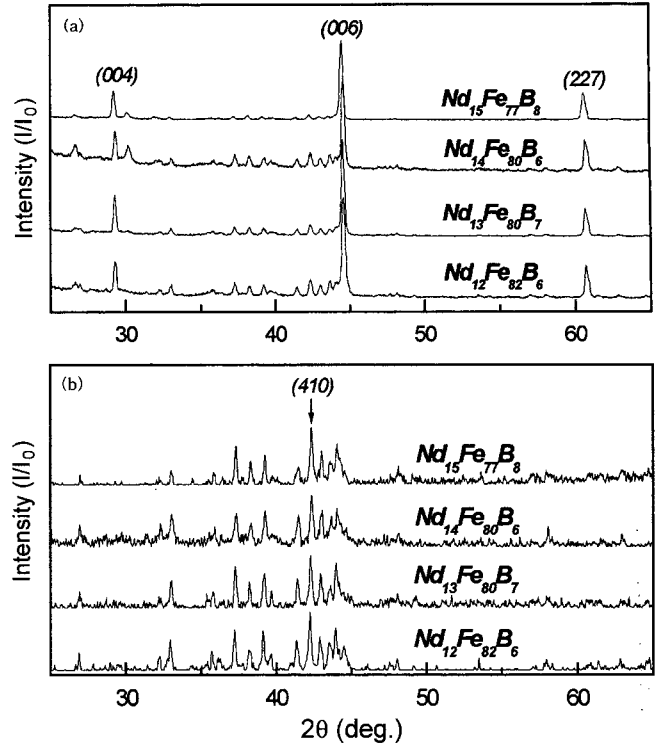


Fig. 6. X-ray (Cu K α) diffraction patterns of various Nd-Fe-B alloys strip cast at 2.5 m/s with the nozzle of 3×0.4 mm: (a) From strips, (b) From powders.

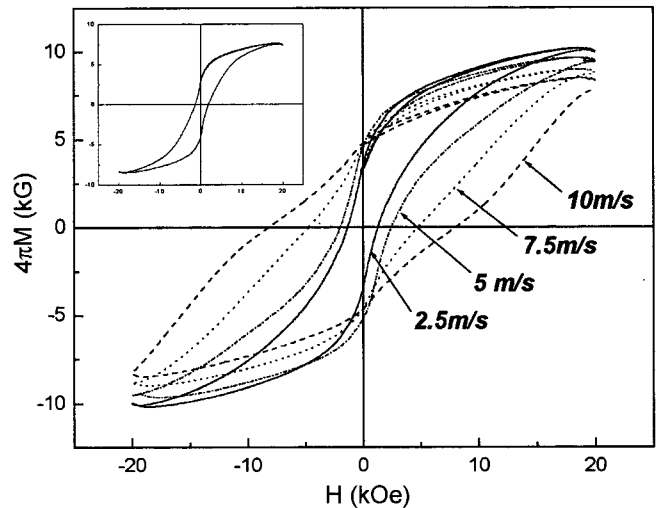


Fig. 7. Hysteresis loops of the thermally demagnetized Nd₁₅Fe₇₇B₈ strip cast with the nozzle of 7×0.4 mm. Inset: For the commercially available Nd-Fe-B strips.

Fig. 7은 7×0.4 mm 노즐을 사용하여 제조한 Nd₁₅Fe₇₇B₈ strip들의 냉각속도 변화에 따른 자기이력곡선의 변화를 나타낸 것이며, inset은 상업용 strip의 자기이력곡선을 나타낸 것이다. 여기서 wheel speed가 증가할수록 즉, 냉각속도가 증가할수록 Nd₂Fe₁₄B 결정립의 미세화로 인하여 보자력이 증가하

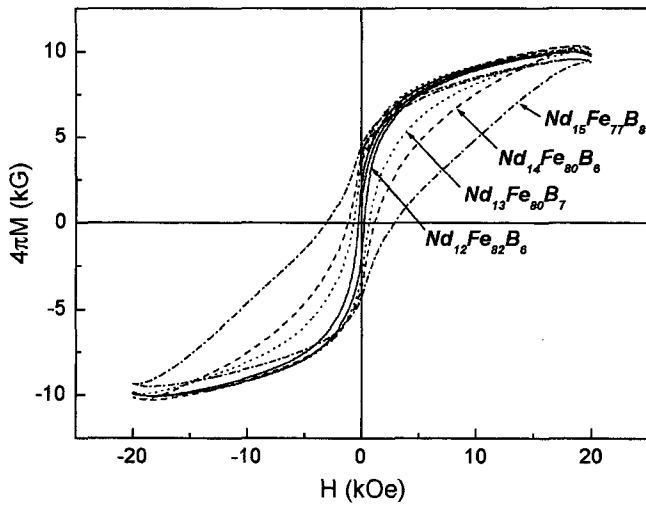


Fig. 8. Hysteresis loops of the thermally demagnetized strips. All strip cast at 2.5 m/s with the nozzle of 7×0.4 mm.

고 있는 것을 알 수 있다. 그러나 모든 곡선의 이상한 loop이 약간 합몰 되는 것으로 보아, 비록 x선 회절이나 EDX 분석에서 검출되지는 않지만 소량의 언저성상이 존재하거나, $Nd_2Fe_{14}B$ 의 결정화가 불완전하게 이루어지면서 부분적으로 자구회전이 용이하게 일어나는 부분이 있는 것으로 보인다. 이러한 loop의 변화는 상업용 strip에서도 동일하게 관찰되며, 2.5 m/s에서 제조된 strip의 자기이력곡선과 거의 동일한 형태를 나타내고 있다. 한편 Fig. 8은 조성 변화에 따른 자기이력곡선의 변화를 보여주는 것으로, Nd 함량이 감소할수록 보자력도 감소하는 것을 알 수 있는데, 이것은 Nd 함량의 감소에 따른 Fe 정출의 증가와 $Nd_2Fe_{14}B$ 조직의 조대화에 기인하는 것으로 볼 수 있다.

IV. 결 론

$Nd_{15}Fe_{77}B_8$ 합금의 경우, wheel의 회전 속도를 5 m/s 이하로 유지할 때 조정 Fe의 정출이 억제됨과 함께 $Nd_2Fe_{14}B$ 의 수지상정이 잘 성장하고 있었으며, 특히 2.5 m/s에서는 전 범위에 걸쳐 strip 표면에 수직인 방향으로 수지상정이 발달하고 있었다. 이와 같이 수지상정이 잘 발달된 조직에서는 $Nd_2Fe_{14}B$ 와 Nd-rich 상 외에 다른 상은 거의 발견되지 않았고, Nd-rich 상은 결정립계를 따라 균일하게 분포하고 있었으며, 그 간격(4~7 μm)도 고특성 소결자석을 제조하는데 있어

서 이상적인 조건으로 알려진 범위 내에 속하고 있었다.

Nd-Fe-B 삼원계 합금 조성에서 Nd 함량을 감소시킬수록 조정 Fe의 정출이 증가하면서 $Nd_2Fe_{14}B$ 수지상정의 발달은 억제되는 것을 알 수 있었다. 그러나 x선 회절 결과, $Nd_2Fe_{14}B$ 의 정량적 조성에 가까운 $Nd_{12}Fe_{82}B_8$ 에서도 Fe (110)의 peak이 아주 작게 나타나는 것으로 보아, strip casting이 조정 Fe의 정출을 억제하는데 대단히 효과적인 방법임을 알 수 있었다. $Nd_2Fe_{14}B$ 수지상정의 발달 정도, 액상 소결결과 보자력에 영향을 미치는 Nd-rich 상의 양과 분포 등을 고려할 때, 고특성 소결자석 제조용 strip 합금의 최적 조성은 $Nd_{14}Fe_{79}B_7$ 정도일 것으로 예상되었다.

모든 strip 합금에서 냉각속도의 변화나 조성의 변화에 관계없이 strip 표면에 수직인 방향으로 <001> preferred orientation이 일어나는 것이 발견되었으며, $Nd_2Fe_{14}B$ 수지상정이 표면에 수직인 방향으로 발달한 경우에 더욱 뚜렷하게 관찰되었다. 이것은 $Nd_2Fe_{14}B$ 수지상정이 $Nd_2Fe_{14}B$ 결정의 <001> 방향으로 전개되고 있음을 암시하는 것이다. 이와 같이 자화 용이축으로 우선 배향이 일어나는 것으로 보아, 합금분말의 자장 형성시 결정립 배향성이 향상될 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원 산학협력연구(1999-30100-003-2) 지원에 의해서 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] M. Sagawa, H. Nagata, O. Itatani, and Watanabe; Proc. 2nd Int Workshop Mat. Sc., Hanoi, October 1995, p 635.
- [2] J. Bernardi, J. Fidler, M. Sagawa, and Y. Hirose; J. Appl. Phys. **83**, 6396(1998).
- [3] D.W. Scott, B.M. Ma, Y.L. Liang, and C.O. Bounds; J. Appl. Phys., 4830(1996).
- [4] B.M. Ma and C.O. Bounds; J. Appl. Phys. **70**, 6471(1991).
- [5] Y. Kaneko, Y. Sasakawa, S. Kohara, K. Tokuhara, S. Kidowaki; Material Japan **38**(3), 248(1999).
- [6] T. Harada, T. Ando, R.C. O'Handly, and N.J. Grant; J. Appl. Phys. **70**, 6468(1991).
- [7] D. Dadon, Y. Gefen, and M.P. Dariel; IEEE Trans. Magn. **23**, 3605(1987).

Effect of Strip-cast Conditions on the Formation of Microstructures in Nd-Fe-B alloys

D.H. Lee and T.S. Jang*

Division of Materials and Chemical Eng., Sun Moon Univ. Tangjeong-myeon, Asan-si, Chungnam 336-708, Korea

D.H. Kim and Andrew S. Kim

Research Institute of Ja Hwa Electronics Co. Songjung-Dong, Cheongju-City ChoongBuk, 4, 361-290, Korea

(Received 17 January 2002, in final form 18 February 2002)

In order to improve the microstructure of the strip cast Nd-Fe-B alloys that are frequently used for production of high energy sintered magnets, influence of various strip casting conditions on the microstructure and phase formation and distribution were investigated. Nd-Fe-B strips consisting of microstructures suitable for preparation of high energy sintered magnets could be obtained when the wheel speed was below 5 m/s. The compositional limit that can avoid the crystallization of free iron in the as-cast state was estimated to be $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{79}\text{B}_7$. Regardless of the compositional variation, $\langle 001 \rangle$ preferred orientation of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ normal to the strip surface was always occurred below 5 m/s, which would eventually enhance the grain alignment during pressing the powder under a magnetic field. While the coercivity of the strip cast alloys increased with the increase of the wheel speed, mainly due to the refinement of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ grains, it decreased with the reduction of Nd content in the alloy composition as the formation of free iron increased.

Key words : strip-casting, sintered magnet, microstructure, preferred orientation