

소량의 첨가원소가 Strip-Cast Nd-Fe-B 합금의 미세 조직 형성에 미치는 영향

이대훈 · 장태석 *

선문대학교 신소재화학공학부, 충남 아산시 탕정면 선문대학교, 336-708

김동환 · 김승호

자화전자 연구소, 충북 청주시 송정동 4공단, 361-290

(2004년 8월 17일 받음, 2004년 10월 20일 최종수정본 받음)

고에너지 Nd-Fe-B 소결자석 제조용 strip-cast 합금의 미세조직을 개선하기 위하여, $Nd_{14}Fe_{80}B_6$ 의 기본 조성에 소량의 Cu (0.3~1.0 at%)와 Co (0.5~1.5 at%)를 각각 첨가하고 strip-casting법으로 합금을 제조한 후, 이들 Fe 치환원소의 첨가량 변화가 합금의 상형성, 상분포 및 조직 형성에 미치는 영향을 조사하였다. Cu 첨가량이 증가함에 따라 용탕의 유동성이 증가하여 strip의 두께가 감소함과 함께 strip 표면에 수직인 방향으로의 수지상정 발달이 억제되었으나, Co 첨가량이 증가한 경우에는 strip 두께의 증가와 함께 strip 표면에 수직인 방향으로 수지상정이 잘 발달하여 <001> 방향으로의 preferred orientation이 증가하는 경향을 보였다. 이들 Cu와 Co의 첨가는 모두 수지상정을 미세화하는 효과가 있었으나, Cu는 Fe의 정출을 안정화시키는 경향이 있어서 Cu가 함유된 합금에서는 초정 Fe가 종종 정출한 반면, Co는 초정 Fe의 정출을 억제하는 효과가 있었다. 한편, 소량의 Zr (0.3, 0.5 at%)을 첨가하였을 때에는 전체적인 결정립의 조대화와 함께 수지상정의 붕괴를 초래하였다.

주제어 : Nd-Fe-B, 소결자석, strip-cast, 치환원소, 수지상정

I. 서 론

일반적으로 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 이미 상온에서 이 자석을 응용하는데 필요한 보자력보다 충분히 크므로, 고품성의 소결자석을 얻기 위해서는, 즉 소결자석의 최대에너지적을 증가시키기 위해서는 잔류자화를 증가시키는 것이 선결조건이다. 이를 위해서는 액상 소결을 위한 비자성상 (Nd-rich 상)이 최소한 확보되는 범위 내에서 합금의 조성을 가능한한 $Nd_2Fe_{14}B$ 의 정량적 조성에 접근시켜, 강자성상의 양은 증가시키는 반면 보자력의 저하를 유발하는 초정 Fe의 정출을 억제할 수 있도록 합금을 제조하는 것이 필요하다. 지금까지의 연구 결과[1, 2]에 의하면, strip-casting법으로 소결자석 제조용 합금을 제조할 경우, 빠른 냉각속도로 인하여 Fe의 정출과 큰 Nd-rich pocket을 억제할 수 있으며, 미세하게 분포된 $Nd_2Fe_{14}B$ 조직 사이에서 Nd-rich 상이 균일하게 분포됨에 따라 액상소결에 필요한

Nd-rich 상의 양도 최소화시킬 수 있음이 밝혀졌다. 또한 이러한 미세한 조직 분포는 합금의 분쇄를 용이하게 하여 소결성을 향상시키는 반면, 결정배향성에는 영향을 미치지 않아 우수한 자기 특성이 얻어질 수 있음이 보고되고 있다. 실제로 Sumitomo의 실험실에서 제조된 $(BH)_{max} = 55.8$ MGOe의 소결자석[3]도 이와 같이 strip-casting법으로 제조한 합금을 분쇄한 후 RIP법으로 특수 성형하여 제조한 것이다.

본 연구에서는, 이와 같은 strip-cast 합금 미세조직의 최적화를 도모하기 위하여, Fe를 치환할 수 있는 소량의 Cu, Co, Zr을 첨가하여 Nd-Fe-B 합금을 strip casting법으로 제조한 후, 이들이 합금의 미세조직 및 상 형성에 미치는 영향을 조사하였다.

II. 실험방법

Fe 치환원소의 첨가에 따른 상, 미세조직 및 자기특성의 변화를 조사하기 위한 합금의 기본 조성으로는 $Nd_{14}Fe_{80}B_6$ 을 선택하였으며, 이 조성에 소량의 Cu (0.3~1.0 at%), Co (0.5~1.5 at%) 및 Zr (0.3, 0.5 at%)를 단독 또는 복합첨가하였다. Strip 제조를 위한 모합금들은 고순도 원료 (Fe, Co, Cu, Zr: 99.9% 이상, Nd, Dy: 99.9%, B: 99.5%)를 사용하여 Ar 분위기하에서 arc 용해하여 준비하였으며, 제조된 ingot의 무게는 각각 약 10g이었다. 제조된 모합금을 적당한 크기로 분쇄하여 석영관에 넣고 재용해한 후, Ar 분위기하에서 2.5 m/s로

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

회전하는 직경 200 mm, 두께 20 mm인 Cu wheel에 직사각형 slit (3 mm × 0.4 mm) 형태의 노즐을 통하여 용탕을 쏘아 strip을 제조하였다. strip의 두께와 폭은 각각 0.1~0.6 mm, 8~22 mm였으며, 밀도는 약 7.3 g/cm³였다.

제조된 strip에서의 조직 변화 및 dendrite 형성 유무는 SEM을 이용하여 조사하였으며, X선 회절(Cu K_α)과 EDS를 이용하여 상분석을 실시하였다. 이때 strip의 미세구조는 strip의 수직한 방향의 단면을 SEM back scattered electron mode를 이용하여 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Cu와 Co를 각각 0.3~1.0 at%, 0.5~1.5 at% 첨가하여 제조한 strip 합금들의 두께 변화를 나타낸 것이다. Cu를 첨가할 경우, Cu 첨가량이 증가할수록 strip의 두께가 감소하고 있는 것을 알 수 있는데, 이것은 Cu 첨가량이 증가함에 따라 용탕의 유동성이 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 즉 유동성의 증가로 용탕의 응고시에 strip의 폭 방향으로의 용탕 흐름이 증가함으로써 상대적으로 두께는 감소하고 있으며, 이는 Fig. 2에 나타난 것처럼 Nd₂Fe₁₄B 수지상정이 strip 표면에 수직한 방향으로 성장하는 것을 저해하는 요인으로 작용할 수 있다. 그러나, Cu를 첨가하지 않은 Cu-free 합금과 Cu를 0.3 at% 첨가한 합금에서 나타나는 급격한 두께 변화의 원인에 대해서는 아직까지 밝혀지지 않고 있다.

Co를 첨가한 경우에는 첨가량이 증가함에 따라 strip의 두께도 서서히 증가하고 있어서, Co 첨가는 용탕의 유동성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보인다.

Fig. 2는 Cu를 각각 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 at% 첨가한 strip 합금들의 단면을 SEM back scattered electron mode로 관찰한 것이다. 0.3 at%의 Cu가 첨가된 합금 (Fig. 2a)에서의 Nd-rich 결정립계상 사이의 간격은 약 2.2 μm로서 첨가전(~4 μm)보다 훨씬 미세해져, Cu 첨가가 Nd₂Fe₁₄B 수지상정조직

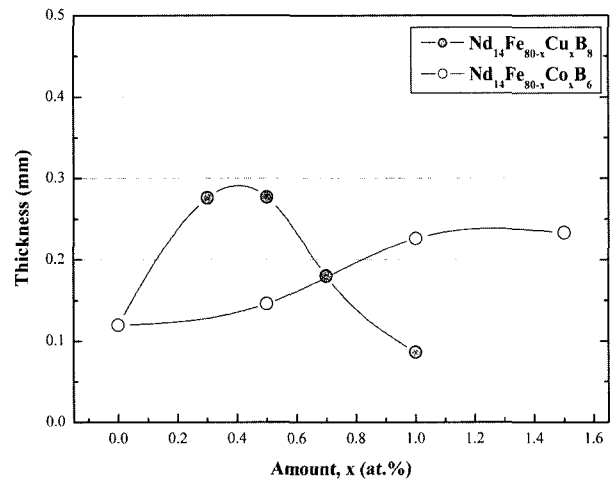


Fig. 1. Variation of thickness of the strip-cast Nd₁₄Fe_{80-x}Cu_xB₈ (x = 0.3~1.0) and Nd₁₄Fe_{80-x}Co_xB₆ (x = 0~1.5) alloys with the amount of copper and cobalt additions. (Wheel speed: 2.5 m/s, Nozzle size: 3 × 0.4 mm)

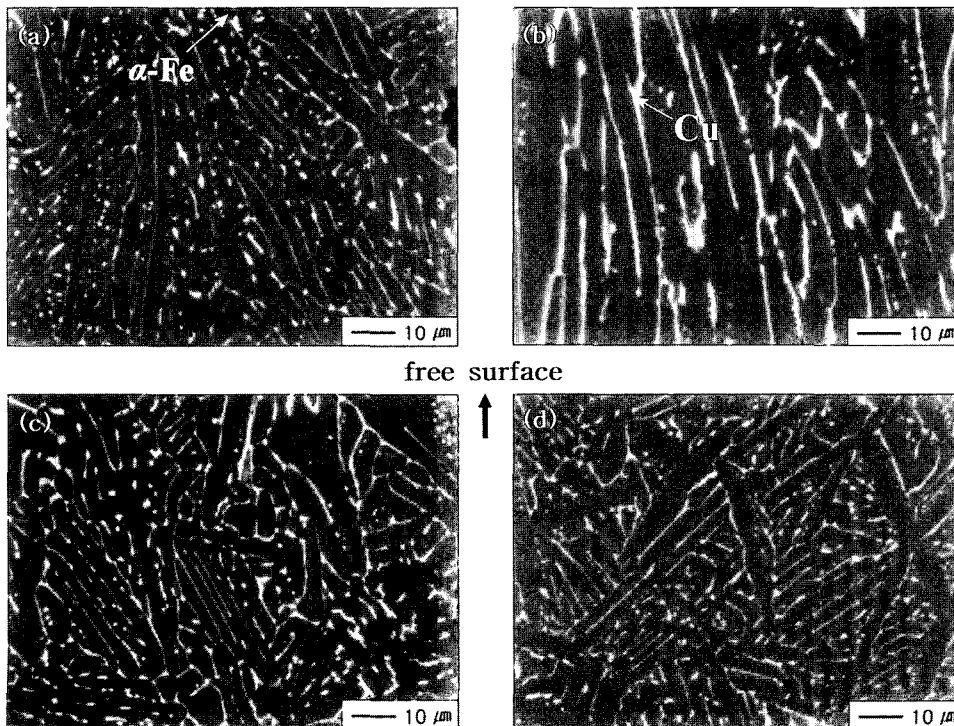


Fig. 2. Back scattered electron micrographs of Nd₁₄Fe_{80-x}Cu_xB₈ alloys strip cast at 2.5 m/s: (a) x = 0.3, (b) x = 0.5, (c) x = 0.7, and (d) x = 1.0.

의 미세화에 상당히 효과가 있음을 알 수 있었다. 또한 그림에 나타난 바와 같이, 0.5 at%의 Cu를 첨가한 경우 (Fig. 2b)를 제외하고는, Cu 첨가량이 증가할수록 전반적으로 strip 표면 방향으로의 수지상정 배열이 무너지는 경향을 나타내고 있었다. 이것은, 전술한 바와 같이, Cu 첨가량이 증가함에 따라 용탕의 유동성이 증가하여 strip 폭 방향으로의 용탕 흐름이 증가하고 이에 따라 열전달도 무질서하게 일어남으로써 발생하는 현상으로 생각된다. 다만 0.5 at%의 Cu를 첨가한 경우에 일반적인 소결자석의 조성인 $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ 의 경우와는 다르게 수지상정이 더욱 잘 발달한 것은, 합금 성분중 용탕의 유동성을 좋게 하는 B의 양이 감소하여 전반적으로 Nd 함량이 15 at%인 합금에 비해 유동성이 나빠진 상태인 것을 Cu가 첨가되면서 보완해주는 역할을 하기 때문인 것으로 생각된다. 또한, Fig. 2(a) 또는 (c)에서 관찰할 수 있는 것처럼, Nd 함량이 14 at%인 이들 합금에서는 초정 Fe가 종종 발견되었는데, 이는 Cu가 초정 Fe의 정출을 안정화하기 때문인 것으로 보인다.

Fig. 3은 Co가 각각 0.5, 1.0, 1.5 at% 첨가된 strip 합금들의 단면을 SEM back scattered electron mode로 관찰한 것이다. Co를 첨가한 경우에는 첨가량이 증가할수록 수지상정조직이 미세해지는 경향을 나타냈음 물론 strip 표면에 수직인 방향으로의 수지상정 전개도 잘 일어나, 1.5 at%의 Co가 첨가된 합금들에서 quenched surface에서 free surface 방향으로 수지상정 발달이 가장 잘 일어나고 있음을 관찰할 수

있었다 (Fig. 3c). 따라서 Co는 고풍성 소결자석 제조용 strip 합금을 양산할 때 자기적 특성은 물론 합금조직을 개선하는 데에도 중요한 원소로 작용하리라고 생각한다. 또한 Cu를 첨가했을 때와는 달리 Co를 첨가한 후에는 초정 Fe가 발견되지 않아, Co 첨가가 초정 Fe의 정출을 억제하는 효과도 있는 것으로 보인다. Co 함량이 1.5 at%인 합금 (Fig. 3c)에서의 Nd-rich grain boundary phase의 간격은 약 $3.1 \mu m$ 로서, 역시 고풍성 소결자석을 제조하기 위한 이상적인 범위에 속하고 있음도 알 수 있었다.

한편 제조된 strip들에 대한 EDX 분석 결과, Fig. 2(b)와 Fig. 3(a)에 나타난 것처럼, Cu는 주로 Nd-rich 결정립계상에 존재하면서 결정립계를 개선하는 역할을 하는 반면, Co는 기지조직인 $Nd_2Fe_{14}B$ 에 주로 분포하면서 이미 알려진 바와 같이 내식성과 온도특성을 향상시켜 합금의 안정성을 높이고, 포화자화값의 향상에도 기여할 것으로 보인다. 이와 같이 Cu가 결정립계에 존재하면서 Nd-rich 상의 특성을 개선하는 것은 Nd-Fe-C 합금에서도 발견된 바 있으며[4], 일반적으로 Cu는 소결자석 제조시 Nd-rich 상과 기타 저융점상의 생성을 촉진하여 소결 과정에서의 젖음성을 향상시키고, 강자성 $Nd_2Fe_{14}B$ 입자를 분리시킴으로써 보자력을 향상시키는 것으로 알려져 있다[5,6].

Fig. 4는 Cu와 Co 첨가에 따른 strip 합금에서의 상 변화와 결정 배향성의 변화를 조사하기 위하여 X선 회절분석을 실시한 결과이다. Fig. 4(a)에 나타난 것처럼 전반적으로 Cu

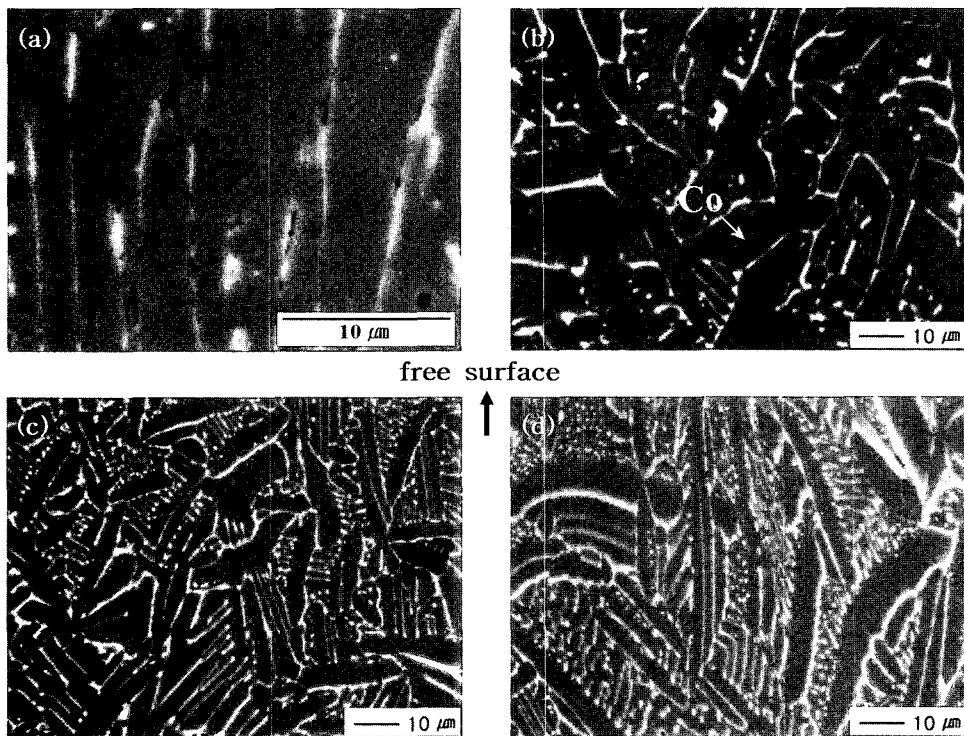


Fig. 3. Back scattered electron micrographs of $Nd_{14}Fe_{30-x}Co_xB_6$ alloys strip cast at 2.5 m/s: (a) $x = 0$, (b) $x = 0.5$, (c) $x = 1.0$, and (d) $x = 1.5$.

첨가량이 증가할수록 strip 표면에 수직인 방향으로의 <001> preferred orientation이 감소하고 있으며, 이러한 감소는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 표면에 수직인 방향으로 발달된 수지상정이 Cu 첨가량이 증가함에 따라 붕괴하는 것에 비례하여 일어나고 있다. 이것으로부터도 Nd₂Fe₁₄B 수지상정이 Nd₂Fe₁₄B의 자회용이축 방향으로 전개되고 있음을 확인할 수 있다. 또한 Fig. 4(b)에 보이는 것처럼, Co를 첨가한 경우에도 그 첨가량이 증가할수록 strip 표면에 수직인 방향으로의 <001> preferred orientation이 더욱 뚜렷하게 나타나고 있는데, 이러한 변화는 Co 첨가량이 증가함에 따라 수지상정이 strip 표면에 수직인 방향으로 발달하는 Fig. 3의 SEM 결과와 잘 일치하고 있다.

한편 Fig. 5는 Nd-Fe-B 소결자석의 특성을 개선하기 위하여 일반적으로 첨가하는 원소 중의 하나인 Zr이 strip 합금의 미세조직 형성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, Dy, Cu, Co가 각각 1.0, 0.5, 1.5 at% 첨가된 Nd₁₃Dy₁Fe₇₇Cu_{0.5}Co_{1.5}B₇합금에서 Fe의 일부를 0.3 at% 및 0.5 at%의

Zr으로 치환한 합금의 미세조직을 SEM back scattered electron mode로 관찰한 것을 보여준다. Nd₁₃Dy₁Fe₇₇Cu_{0.5}Co_{1.5}B₇합금은 앞서 설명한 바와 같이 첨가원소의 첨가시 최적의 미세구조를 지닌 합금으로서 Zr 첨가에 따른 미세구조의 변화를 가장 뚜렷하게 관찰할 수 있으리라 생각된다. 이때에는 Cu나 Co를 소량 첨가했을 경우와는 전혀 다르게 첨가량이 0.3 at%에 불과하여도 결정립의 조대화화 함께 수지상정 조직이 완전히 붕괴하였으며 (Fig. 5a), 첨가량이 0.5 at%로 증가함에 따라 결정립의 조대화가 더욱 뚜렷하게 일어나는 것을 발견할 수 있었다 (Fig. 5b). 또한 Nd-rich 상의

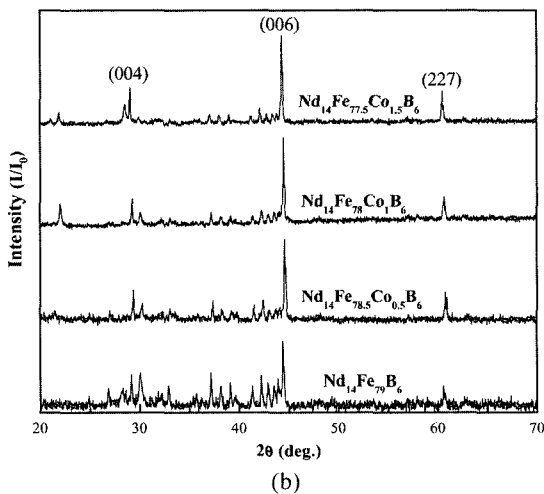
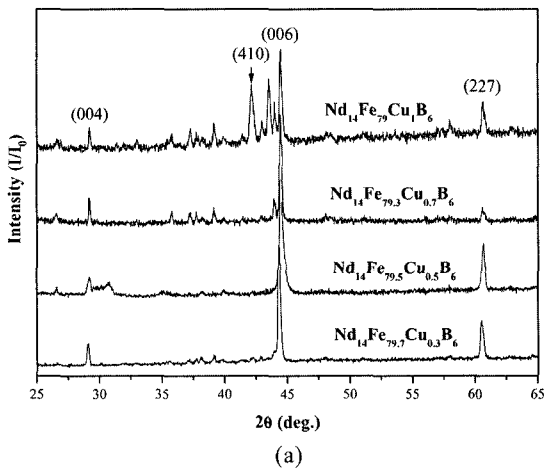


Fig. 4. X-ray (Cu K α) diffraction patterns of (a) Nd₁₄Fe_{80-x}Cu_xB₆ and (b) Nd₁₄Fe_{80-y}Co_yB₆ (x = 0.3~1.0, y = 0~1.5) alloys strip cast at 2.5 m/s.

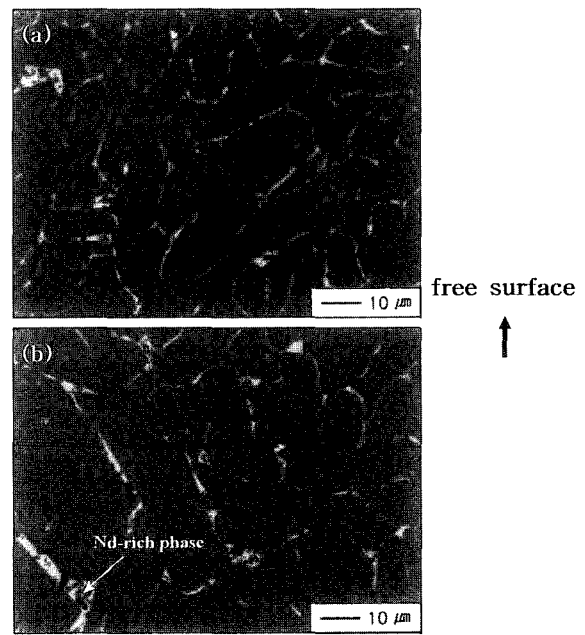


Fig. 5. Back scattered electron micrographs of (a) Nd₁₃Dy₁Fe_{76.7}Cu_{0.5}Co_{1.5}Zr_{0.3}B₇ and (b) Nd₁₃Dy₁Fe_{76.5}Cu_{0.5}Co_{1.5}Zr_{0.5}B₇ alloys strip cast at 2.5 m/s. (Nozzle size: 3 × 0.4 mm)

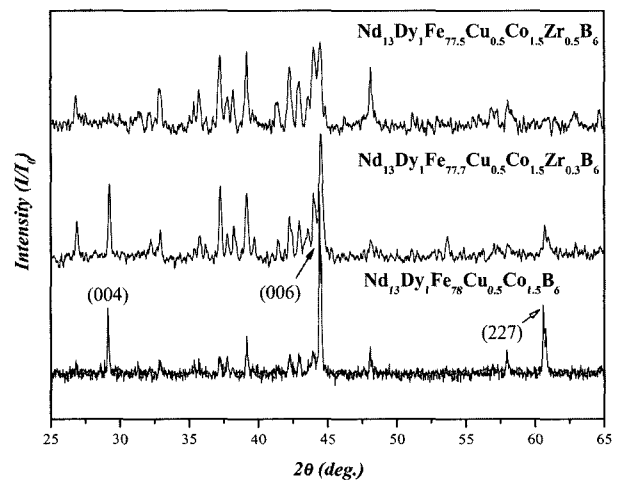


Fig. 6. X-ray (Cu K α) diffraction patterns of Nd₁₃Dy₁Fe_{79-x}Cu_{0.5}Co_{1.5}Zr_xB₇ (x = 0~0.5) alloys strip cast at 2.5 m/s.

분포도 불균일해져 큰 Nd-rich pocket이 종종 발견되었다. 이와 같이 소량의 Zr이 첨가된 strip 합금들에서는 Fig. 6에 나타난 것처럼, 수지상정의 붕괴와 함께 strip 표면에 수직한 방향으로의 결정 배향성도 급격히 저하하였다. 따라서 strip cast 합금을 제조할 때 Zr을 첨가하는 것은 바람직하지 않음을 알 수 있었으나, 이와 같이 Zr이 수지상정 조직의 형성을 방해하고 결정배향성도 저하시키는 원인은 아직 확실하지 않다.

IV. 결 론

Strip casting법으로 소결자석 제조용 Nd-Fe-B 합금을 제조할 때 소량의 Cu (≤ 1.0 at%)를 첨가하였을 경우, Cu 첨가량이 증가할수록 용탕의 유동성이 증가하면서 strip의 두께가 감소하였으며, strip 표면에 수직한 방향으로의 수지상정 전개나 <001> preferred orientation도 모두 감소하였다. 그러나, Co (≤ 1.5 at%)를 첨가한 경우에는 그 첨가량이 증가할수록 strip 두께의 증가와 함께 strip 표면에 수직한 방향으로의 수지상정 전개와 <001> preferred orientation이 증가하는 경향을 나타내었다. 이들의 첨가는 모두 수지상정조직을 미세화하는 효과가 있었으며, 0.3 at%의 Cu가 첨가된 합금과 1.5 at%의 Co가 첨가된 합금에서의 Nd-rich 결정립계상 사이의 간격은 각각 약 2.2 μm 과 3.1 μm 로서 이들이 첨가되지 않은 경우 (약 4 μm)에 비해 상당히 미세해진 것을 알 수 있었다.

또한 Cu 첨가는 초정 Fe의 정출을 안정화시키는 경향이 있는 반면, Co의 첨가는 이와 반대로 초정 Fe의 정출을 억제하는 효과가 있었다. 한편 Zr은 소량만 첨가하여도 Nd₂Fe₁₄B 수지상정 조직의 형성을 방해하고 미세조직을 조대화하면서 결정 배향성도 저하시켜, strip cast 합금을 제조할 때 Zr의 첨가는 바람직하지 않음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 선문대학교의 2004년도 교내연구비와 한국과학재단의 연구비 지원에 의해서 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] M. Sagawa, H. Nagata, O. Itatani, and T. Watanabe; Proc. 2nd Int Workshop Mat. Sci., 635 (1995).
- [2] J. Bernardi, J. Fidler, M. Sagawa, and Y. Hirose; J. Appl Phys. **83**, 6396 (1998).
- [3] Y. Kaneko, Y. Sasakawa, S. Kohara, K. Tokuhara, S. Kidowaki; Material Japan **38**(3), 248 (1999).
- [4] T.S. Jang and H.H. Stadelmaier, Materials Lett. **12**(5), 295 (1991).
- [5] A. S. Kim and F. E. Camp, IEEE Trans. Magn. **31**(6), 3620 (1995).
- [6] J. Fidler and J. Bernardi, J. Appl. Phys., **70**(10), 6456 (1991).

Effect of Small Additives on the Microstructure of Strip-Cast Nd-Fe-B Alloys

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

*Division of Advanced Materials and Chemical Eng., Sun Moon Univ.
Tangjeong myon, Asan City, Choongnam, 336-708*

D. H. Kim and Andrew S. Kim

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

(Received 17 August 2004, in final form 20 October 2004)

In order to improve dendritic formation of Nd₂Fe₁₄B phase in the strip-cast Nd-Fe-B alloys that are frequently used for production of high energy sintered magnets, effect of small substitutional additives such as Cu (0.3~1.0 at.%) and Co (0.5~1.5 at.%) on the phase formation and microstructures of the strip-cast alloys based on Nd₁₄Fe₈₀B₆ were investigated. As the amount of Cu addition increased, formation of Nd₂Fe₁₄B dendrites along the direction normal to the strip surface was suppressed with the reduction of the strip thickness mainly due to the increase of fluidity of the melt. However, both the dendrites and their <001> preferred orientation along the direction normal to the strip surface were improved with the increase of the strip thickness as the amount of Co addition increased. The dendrites became finer after small amount of Cu or Co was added. While small copper additions tended to stabilize the formation of primary Fe, small cobalt additions suppressed it. When small amount of Zr was added, however, the dendrite structures were totally collapsed with excessive grain growth of Nd₂Fe₁₄B.

Key words : Nd-Fe-B, sintered magnet, strip-cast, substitutional elements, dendrite structure