

비정질 Nd-Fe-C 자석에 미치는 Al 첨가의 영향

10-10-3

The effect on small Al addition of the melt-spun Nd-Fe-C magnet

조대형

(Dae-Hyung Cho)

Abstract

For melt-spun Fe-Nd-C alloy, variation of phase development and magnetic properties with the variety of small Al addition was investigated. As the amount of Al addition increased, the amorphization of Fe₁₄Nd₂C or α -Fe was retarded and the residual Fe₁₄Nd₂C or α -Fe did not eliminated after heat treatment, resulting in poor coercivities of the ribbons.

The grain size of Fe₁₄Nd₂C increased with the increase of Al addition and the abnormal grain was often found out in the ribbon heat treated for more than 10 min. The enhancement of coercivity was the highest with the addition of 0.5at%Al. As the amount of Al addition increase, the coercivities dropped rapidly. The highest coercivity obtained so far is 13.9kOe which about 16% higher than that (11.2kOe) obtained from the Al-free specimen.

Key Words (중요용어) : Melt-Spun(급냉응고), Coercivity(보자력), Amorphization(결정화), Al addition(Al 첨가)

1. 서론

1960 연대 회토류계 영구자석이 출현한 이래로 새로운 자성 합금 개발을 위한 꾸준한 연구가 진행되고 있다. 특히, Nd-Fe-B계의 회토류계 영구자석은 Nd₂Fe₁₄B상을 기지 조직으로 하여 비입방구조를 가지고 있고 ferromagnetic coupling에 의한 높은 자기모멘트를 가지고 있어서 우수한 자기적 특성을 나타내고 있다. 또한 Nd-Fe-C계의 영구자석은 결정구조가 Nd₂Fe₁₄B와 동일한 Nd₂Fe₁₄C상의 형성으로 인하여 자기적 구조나^{1,2)} 고유 자기특성치도 매우 유사한 성질을 가지고 있어 우수한 자기특성을 얻을 것으로 예상된다³⁾. 그러나 이 Nd₂Fe₁₄C 상은 Nd-Fe-B계에서 Nd₂Fe₁₄B가 액체 상태에서 생성되는 것과 달리 Nd-Fe-C계는 Nd₂Fe₁₇C_x상에서 반드시 열처리에 의해서 생성이 되며 이때 변태속도가 20일 이상 장시간 요구되기 때문에 열처리에 의한 결정립 조대화에 의해보자력 감소가 발생하여 실용화하기에는 어려움이 있다^{4,5)}. 그러나 이 자석의 자기특성을 향상

시키기 위하여 급속 응고에 의해 제조할 경우 구조적으로 불안정한 비정질 자석이 생성되어 열처리시 Nd₂Fe₁₄C상형성을 촉진시켜보자력 향상이 기대되며, 여기에 Cu, Al등 제 3의 원소첨가에 의해 Nd₂Fe₁₄C입자 성장이 가속화되고 Nd₂Fe₁₄C상형성 속도를 증가하여보자력을 향상시킨 연구도 일부 진행된바 있다^{6,7)}. 본 연구에서는 Nd-Fe-C계 영구자석을 액상상태에서 급속응고시키는 방법으로 시료를 제조한 후 본드자석 분야에 활용하기 위한 기초 연구로서 Al 첨가에 따른 열처리특성을 조사하고 Al 첨가가보자력 향상에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

2. 시험방법

2-1. 비정질 리본제조 및 열처리

순도 999.9% 이상의 다양한 조성의 합금을 Ar 분위기 하에서 20-25g 정도로 Arc melting으로 잉고트를 제조한 다음 이를 적당히 분쇄하여 석영관에 넣고 용해하여 melt spinning법에 의해 비정질 리본을 제조했다. melt spinning은 30 m/sec로 회전하는 Cu wheel에 Φ 15mm인 orifice를 통하여 폭 1.5-2.0mm 두께 20-30 μ m 정도의 필름을 제조했다.

* : 생산기술연구원 부설 산업기술시험평가연구소

접수일자 : 1997년 10월 7일

심사완료 : 1997년 11월 13일

Al첨가가 자기적 성질에 미치는 영향을 조사하기 위하여 wheel speed 30m/sec.에서 $Fe_{7-x}Al_xNd_{15}C_8$ 조성에서 Al조성을 $x=0.5-2.0at\%$ 로 변화하면서 리본을 제조했다. 제조된 리본을 석영관에 넣고 진공상태로 밀봉한 후 700-850℃에서 5-15분 정도 열처리 한 후 밀봉된 석영관을 수냉시켰다.

2-2. 상변태 및 자기 특성 평가

제조된 시험편의 상변화를 조사하기 위하여 주사 전자현미경(SEM; Scanning Electron Microscope)으로 리본의 파면을 분석했다. Al 첨가에 따른 상변태 거동을 조사하기 위하여 EDX를 통하여 미소 부위의 원소이동 거동을 조사하였다. 각종 시험편의 결정구조는 Cu K α - XRD 를 통하여 조사하였다. 자기 특성은 진동시료자력계(VSM : Vibrating Sample Magnetometer)에 18 kOe의 자장을 리본의 길이 방향으로 평행하게 부하 하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Al 첨가가 상변태에 미치는 영향

그림 1 은 Nd-Fe-C계 영구 자석에서 우수한 보자력을 얻을 수 있는 $Fe_{7-x}Al_xNd_{15}C_8$ 조성에서 Al 이 0.5at%첨가된 리본을 as-spun 상태와 750℃에서 15분 열처리한 시험편의 상 형성을 XRD로 분석한 결과다. 본 연구에 의하면 초기 as-spun상태에서는 강자성상인 $Nd_2Fe_{14}C$ 상(이하 14:2상이라 함)은 형성되지 않았고 α -Fe와 $Nd_2Fe_{17}C_x$ (이하 17:2상이라 함)가 주상을 이루고 있었다. Al을 첨가하지 않은 경우에는 냉각 속도가 증가함에 따라 17:2상과 α -Fe생성이 점차로 감소하여 30m/sec. 이상의 냉각속도에서는 거의 비정질상으로 제조되었으나 Al첨가에 의해 이 두상이 점차로 안정화되고 있음을 확인할 수 있었다⁸⁾. 그리고 열처리에 의해서만이 강자성상인 $Nd_2Fe_{14}C$ 상이 형성되었으며 이는 Nd-Fe-C계 영구 자석에서는 강자성상인 14:2상이 반드시 열처리에 의해서만이 형성되고 있음을 의미하고있다.

그림 2 는 1.0at%Al이 첨가된 시험편(a) 과 2.0 at%Al이 첨가된 시험편의 as-spun 파면을 SEM으로 관찰한 결과다. 전반적으로 Al의 첨가량이 감소할 경우에는 비정질로 제조되었으며 free surface에 소량의 결정질이 관찰되었다. 그리고 Al첨가량이 증가할수록 미세한 결정에서 columnar structure로 전이되며 columnar사이에는 Nd rich Phase가 형성되고 있었다.

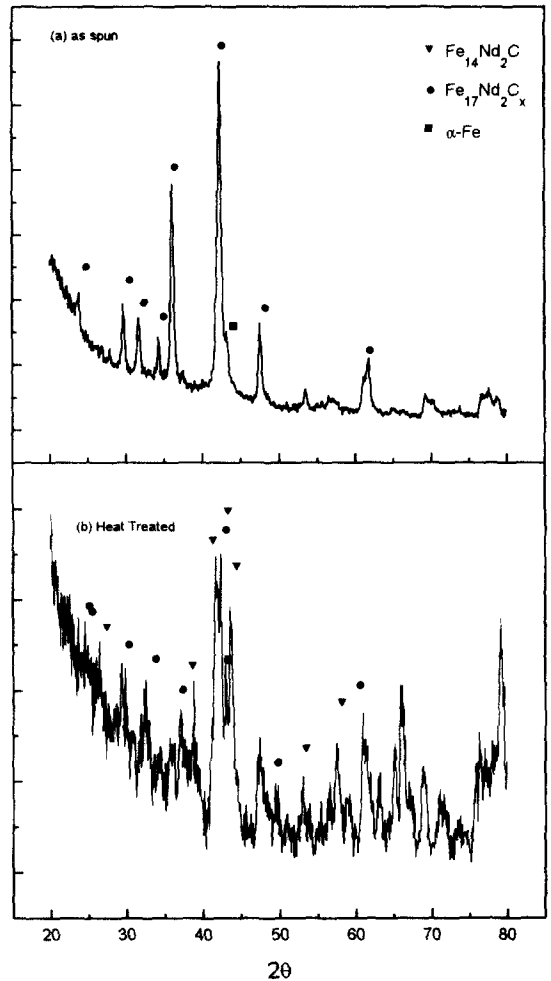


그림 1. 30m/sec로 제조된 $Fe_{76.5}Al_{0.5}Nd_{15}C_8$ 리본의 X-ray 회절시험

(a) 리본상태 (b) 750℃에서 15분 열처리한 상태

Fig. 1. X-ray (Cu K α) diffraction patterns of $Fe_{76.5}Al_{0.5}Nd_{15}C_8$ ribbons melt spun at 30m/sec. (a) as-spun and (b) annealed 15min. at 750℃

이는 앞서 그림 1에서 Al 첨가량이 증가할수록 as-spun 상태에서 17:2상이나 α -Fe상 형성이 증가되고 있음을 확인해 주고 있다. 또한 전반적으로 Al량이 증가할수록 일차상인 α -Fe나 17:2 상은 열처리에 의해서도 완전히 소멸하기 어렵다. 이는 Al첨가하지 않은 시험편에서는 나타나지 않은 현상으로 Al첨가는 α -Fe나 17:2:1상을 안정화시켜 주고 있어 비정질화가 지연되고 있으며, 본 연구에서도 14:2:1상

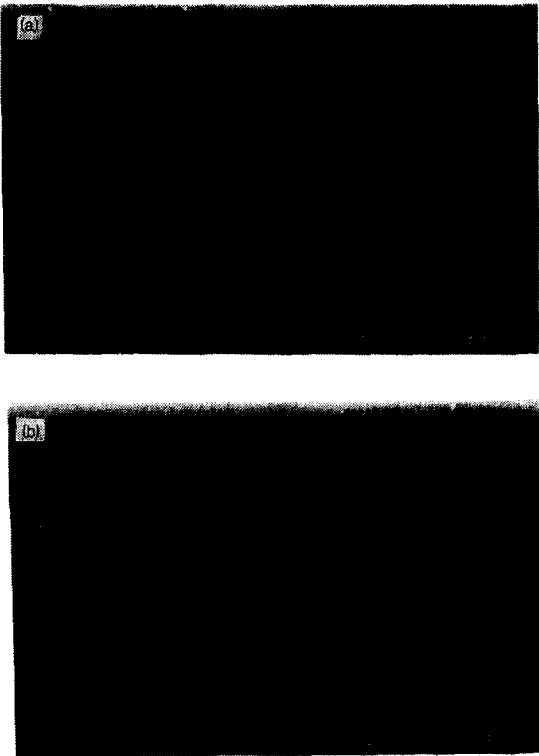


그림 2 30m/sec로 제조된 $Fe_{77-x}Al_xNd_{15}C_8$ 리본의 주사전자현미경 사진

(a) 0.5 at% Al (b) x=2.0 at% Al

Fig. 2. SEM micrographs of the fractured surface of $Fe_{77-x}Al_xNd_{15}C_8$ ribbons melt spun at 30m/sec.

(a) X=1.0at%Al and (b) X=2.0at%Al

이 일차 상으로 형성되지 않기 때문에 반드시 열처리 과정을 통하여 강자성상인 14:2상을 얻을 수 있다. 특히 Al가 첨가 될 경우 첨가하지 않은 경우 보다 14:2:1상을 형성시키기 위해서는 긴 열처리 시간이 필요하여 이로 인하여 주조 합금과 같이 비정상적인 입자성장이 일어날 수도 있음을 주의해야 한다. 주조 자석에서 강자성상인 14:2:1상을 형성시키는 데는 핵생성이 어려운 단점을 비정질 상으로 제조하여 열처리 할 경우 이러한 문제점이 어느 정도 해소될 수 있을 것으로 생각된다.

3-2. Al 첨가량이 자기특성에 미치는 영향

그림 3 은 750°C에서 15 분간 열처리했을 경우 Al 함량에 따른 결정입자의 크기를 나타낸 것이다. Al

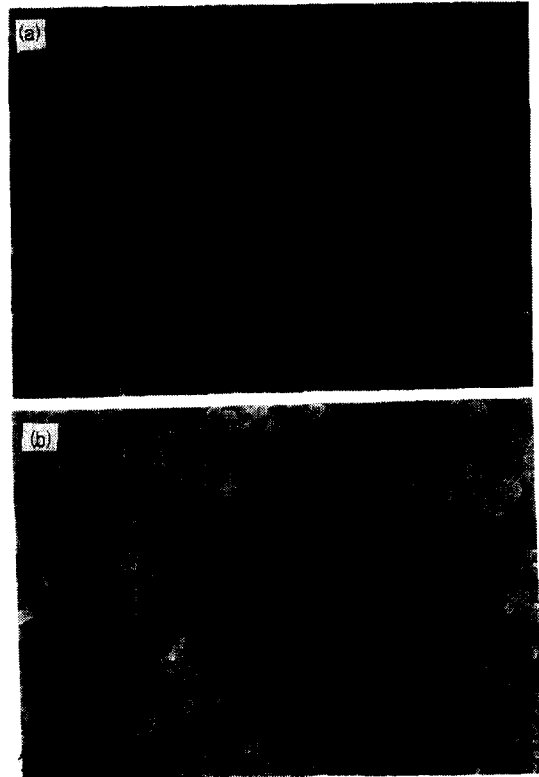
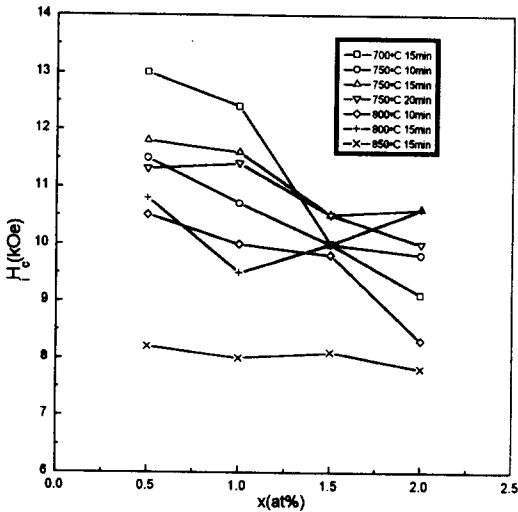


그림 3 30m/sec로 제조된 $Fe_{77-x}Al_xNd_{15}C_8$ 리본을 750°C에서 15분간 열처리시 첨가량에 따른 주사전자현미경 사진

(a) 0.5 at% Al (b) x=2.0 at%

Fig. 3. SEM micrographs of the fractured surface of $Fe_{77-x}Al_xNd_{15}C_8$ ribbons melt spun at 30m/sec. and subsequently annealed 750°C for 15min.

첨가량이 증가함에 따라 입자성장이 현저히 증가하고 있다. 보자력은 Al무첨가시 11.2kOe⁸⁾이고 0.50 at%첨가시 13.0kOe, 1.0at% 첨가시 12.4kOe, 1.5at% 첨가시 10.0kOe, 2.0at%첨가시 9.1kOe로서 Al량이 증가하면 보자력이 감소하고 있다. Al량이 증가하면 입자성장에 의한 보자력 감소도 이루어지지만 실질적으로 α -Fe나 17:2상의 생성에 의한 연자성상에 의해 보자력 감소가 일어나는 경우가 크다. 그림 4는 Al 첨가에 따라 열처리 온도별 자기 특성을 나타낸 것이다. Al 첨가량이 0.5at%일 때 가장 높은 보자력을 나타내고 있으며 이는 연자성상의 잔류와 14:2:1상의 성장이 최소로 일어났기 때문으로 생각된다.



(a) X=1.0at%Al and (b) X=2.0at%Al

그림 4. $Fe_{77-x}Al_xNd_{15}C_8$ 리본의 Al 첨가량 및 열처리 조건에 따른 고유보자력

Fig. 4. Intrinsic Coercivities of $Fe_{77-x}Al_xNd_{15}C_8$ ribbons depending on the amount of Al and the annealing conditions.

3-3. 열처리 온도 및 시간이 보자력 향상에 미치는 영향

표 1은 Al첨가량과 열처리온도, 시간에 따른 보자력 변화를 나타낸 것이다. 전반적으로 주조상태(ingot) 보다 낮은 온도, 짧은 열처리 시간에서 14:2:1 상이 형성되고 있으며 전반적으로 열처리 온도가 낮을 경우에는 장시간의 열처리 시간이 필요하고 높은 온도에서는 짧은 시간을 필요로 하고 있음을 확인할 수 있었다. 750°C에서 열처리했을 경우 1 μm 이하의 미세한 상들이 나타났고, 800°C에서 열처리했을 경우 대부분 14:2:1상들이 2-3 μm 정도로 다각형으로 성장하고 있다. 850°C에서 대부분 14:2:1상들이 2-3 μm 이상 급격히 성장을 일으키고 있다. 이는 주조용 합금에서와 마찬가지로 Al첨가에 의해 14:2:1 상의 변태온도를 낮추어 핵생성 에너지 장벽을 증가시켜 핵생성이 어렵게 되고 주조 합금과 비슷하게 계면이동에 의해 과도한 성장이 일어난 것으로 생각된다. 특히 이 온도에서는 17:2상으로 천이 하는 온도로 14:2:1상의 과도 성장과 17:2상으로의 분해에 의해서 보자력이 감소된 것으로 생각이 된다.

그림 5는 0.5at% Al를 첨가하여 750°C에서 15분 열처리한 리본과 850°C에서 15분 열처리한 리본의 자기이력곡선이다. 이력곡선은 거의 포화되지 않은 minor loop 형태며 연자성상인 17:2상이나 Fe로 인

Table. 1. $Fe_{77-x}Al_xNd_{15}C_8$ 합금에서 열처리 조건 및 조성변화에 따른 보자력 (H_c in kOe)변화

Temperature (°C)	Time (min)	13.0	12.4	10.0	9.1
700	15				
750	10	11.5	10.7	10.0	9.8
	15	11.8	11.6	10.5	10.6
	20	11.3	11.4	10.5	10.0
800	10	10.5	10.0	9.8	8.3
	15	10.8	9.5	10.0	10.6
850	15	8.2	8.0	8.1	7.8

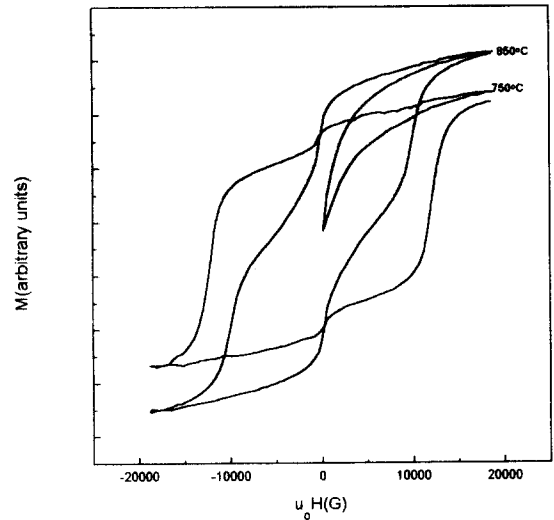


그림 5. 30m/sec로 제조된 $Fe_{76.5}Al_{0.5}Nd_{15}C_8$ 리본을 750°C 및 850°C에서 15분간 열처리시 자기이력곡선 변화

Fig. 5. Magnetization curve of thermally demagnetized $Fe_{76.5}Al_{0.5}Nd_{15}C_8$ melt spun at 30m/sec., subsequently annealed 15min. at 750°C and at 850°C

하여 낮은 자장구역에서 곡선이 크게 수축되는 전형적인 14:2:1 + 17:2의 곡선 형태를 보이고 있어 낮은 보자력이 얻어지는 원인이다. 따라서 1차적으로 연자성상의 역제가 보자력 향상의 가장 큰 전제조건으로 생각된다.

4. 결 론

Nd-Fe-C계 영구자석을 급속응고에 의하여 제조한 후 보자력 향상을 위하여 Al를 첨가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 강자성상인 $Nd_2Fe_{14}C$ 은 as-spun 상태에서는 형성되지 않았으며 열처리를 통하여 형성되었다. 또한 Al첨가량이 증가할수록 as-spun 상태에서 비정질화가 억제되어 α -Fe 나 17:2:1의 soft phase 생성이 증가했으며 열처리 후에도 이러한 연자성상이 완전히 제거되지 않았다.

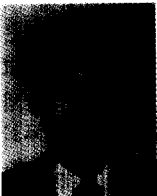
2) Al 첨가에 의해 주조상태(ingot) 보다 낮은 온도, 짧은 열처리 시간에서 강자성상이 형성되었으나, Al첨가량이 증가할수록 $Nd_2Fe_{14}C$ 상의 입자크기가 증가하였고, 보자력도 감소하였다.

3) 최대 보자력을 갖는 최적조건은 Al이 0.5at%첨가되었을 경우 30m/sec. 이상의 냉각속도로 제조된 리본을 700℃에서 15분 열처리했을 때며 이때 보자력은 13.9kOe로 무첨가시보다 약 16%정도 보자력향상이 이루어졌다. 이는 $Nd_2Fe_{17}C_x$ 상 생성의 억제와 미세한 $Nd_2Fe_{14}C$ 상이 균일하게 분포되었기 때문에 보자력이 향상된 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. J.M.D Coey. J. Less Common Metals 126, 21,(1986)
2. D.B. de Mooij and K.H.J. Buschow, J. Less Common Metals 142,349,(1988)
3. K.H.J. Buschow, Ferromagnetic materials Vol.4, eds. E.P. Wohlfarth and K.H.J. Buschow, North Holland, Amsterdam(1988), chapter1.
4. T.S. Jang, Permanent Magnet Materials Based on Fe-R-C and Fe-Ti-R Alloys(R=Rare Earth Elements), Ph.D. Thesis(1991), North Carolina State University.
5. R. Coehoorn, J.P.W.B. Duchateau and C.J.M. Denissen, J.Appl. Phys. 65,704(1989)
6. T.S. Jang and H.H. Stadelmaier, Materials Lett.9, 483(1990)
7. R. Coehoorn, D.B. de Mooij, J.P.W.B Duchateau, and K.H.J. Buschow, J. de. phys. C8,669(1988)
8. 장태석, 한국과학기술연구원 연구보고서(1996)

사시 소개



조대형

1961년 8월 30일생. 1987년 한양대학교 금속재료과 졸업(공학사). 1989년 한양대학교 대학원 금속과 졸업(석사). 1991년-현재 한국생산기술연구원 부설 산업기술시협평가연구소 근무