

Nd-QRO90 합금강의 상 분석과 자기적 특성에 관한 연구

윤석길 · 고관영*

재료 및 금속공학부 · 울산전문대학교 정밀기계설계과

<요 약>

Nd-QRO 90 합금의 미세조직과 자기적 성질에 대하여 조사하였다. 노냉시편의 경우 0~5wt% Nd의 범위에서는 주상이 α -Fe상이고 미량의 Nd_2Fe_{17} 상이 입계 또는 석출상으로 나타났다. 급속응고 박대 시편의 경우에는 α -Fe상만의 단일상으로 이루어졌다. 노냉시편은 연자성을 띄는 반면, 급냉시편은 경자성의 특성을 보였다. 이러한 결과를 상 분석 및 교환결합의 가능성의 관점에서 설명하고자 하였다.

Phase analyses and magnetic properties of Nd-QRO90 alloys

J.G. Yoon and K.Y. Ko*

Dept. of Materials Science and Metallurgical Engineering

* Dept. of Precision Machine Design, Ulsan College of Technology

<Abstract>

Microstructures and magnetic properties of Nd-QRO90 alloys were investigated. The furnace cooled specimens with 0~5 wt.% Nd were found to be mainly α -Fe phase with a very weak trace of Nd_2Fe_{17} phase as grain boundary phases and/or precipitation. Rapidly solidified (RS) ribbons of the alloys showed α -Fe phase only. As-cast specimens exhibited soft magnetism, while RS ribbons showed hard magnetic properties. These behaviors were explained in accord with the phase analyses and on

* 1996년도 울산대학교 이사장 연구비에 의하여 수행되었음

the point of view of possible exchange coupling mechanism.

1. 서 론

Nd-Fe-B계 희토류 영구자석 재료가 1980년대에 대두한 이래¹⁾²⁾³⁾ 많은 연구와 개발이 이루어져 Nd₂Fe₁₄B상을 기지로 하는 영구자석은 이제 전자산업은 물론 자동차산업 및 기타 기계 공업 전반에 걸쳐 이용되고 있다. 그러나 이 Nd-Fe-B계 자석도 몇 가지 문제점을 가지고 있다. 즉, 큐리 온도가 비교적 낮아서(~300°C) 사용가능 온도가 낮고(~100°C), 내부식처리가 필요하며, 고가인 Nd를 원료로 할 뿐 아니라 공정비용도 많이 들기 때문에 가격이 비싸다는 점등을 문제점으로 가지고 있다. 이를 개선하기 위한 연구도 많이 수행되고 있다. 비교적 최근에 들어 희토류 영구자석 재료에 새로운 계열의 연구가 시작되었다. 그 하나는 NdFe_{12-x}M_x형 합금계⁴⁾⁵⁾이고 또 하나는 나노결정복합교환결합자석(nanocrystalline composite exchanging magnets)⁶⁾⁷⁾⁸⁾이다. 특히 교환결합형 자성재료의 경우 연자성상과 경자성상이 교환결합함으로써 두 상의 장점, 예컨대 연자성상의 높은 자화값과 큐리온도 그리고 경자성상의 큰 보자력이 어느 정도 유지되어 고성능과 가격만족 등을 얻을 수 있는 기대를 받고 있다. 이러한 유형의 재료는 연자성 및 경자성상의 입경이 나노 단위이고 입계상이 존재하지 않는 것으로 판명되었다.

QRO 90은 상업용으로 나와 있는 합금강으로서 Si, Co, Cr, Mo, V, Mn 등을 함유하고 있으며 그 자세한 특성은 아직 공칭화되지 않은 상태이다. α -Fe상을 주상으로 하고 있으며 다만 높은 고온강도 등은 미세한 조직으로부터 나오는 것으로 알려져 있다. 자기적으로는 α -Fe상과 같은 강자성으로서 연자성의 특성을 보이고 있다.

본 연구에서는 QRO 90과 Nd를 합금화하여 조직의 변화와 자기적 성질의 변화를 조사하였다. Nd와 Fe가 형성하는 2원계 경자성 상이 아직 보고되고 있지 않은 점을 감안하여 주괴상태의 경우와 급냉 비정질상태의 경우 그리고 결정화한 후의 경우에 있어서 조직과 자성의 관계와 교환결합의 가능성을 조사하였다.

2. 연구 방법

Nd 함량은 Fe-Nd 2원 상태도(그림. 1)에서 α -Fe상이 존재하는 23 wt%Nd 이하로 하였다. 실제에는 1~10wt%Nd까지 1% 단위로 10개의 합금과 15 wt%Nd와 20 wt%Nd 합금으로 총 12개의 합금을 제조하였다. 합금의 용해는 진공 아르곤 아크로에서 각 조성 별로 각각 30g 썩의 주괴로 용해하였다. 이 중 5 wt%Nd, 10 wt%Nd, 15 wt%Nd 및 20 wt%Nd 합금은 single roll 급속용고장치를 이용하여 급냉박대로 비정질 시편으로도 제조하였다. 비정질 급냉 박대를 910°C(α -Fe상과 Nd₂Fe₁₇상의 2상 구역의 고상 변태점 935°C의 직하 온도)와 670°C(Nd풍부구역에서 존재할 수도 있는 Nd₂Fe₁₇상과 α -Nd상의 2상구역의 고상선 직하 온도)에서 결정화 처리하여 그 특성의 변화를 조사하였다.

결정구조는 분말시료에 대한 X-선 회절시험을 통하여 분석하고 조직 관찰은 광학현미경과 SEM 등을 이용하여 조사하고 EDX 및 EPMA로 조직의 성분을 분석하였다. 자기적 성

질의 조사는 진동시료형 자력계(VSM)를 이용하였으며 급냉 박대의 경우 분말로 하지 않고 리본 상태 그대로 측정하였으며 이때 가해진 자화자장은 리본 면에 평행하게 가하였다.

3. 연구 결과 분석

(1) 합금의 상 분석

노냉 상태인 주괴(ingot)는 상태도(Fig. 1)에서 2상 구역에 해당하므로 예상되는 바와 같이 α -Fe상과 Nd_2Fe_{17} 상이 나타난다. 그러나 $x=5$ wt% 이하의 경우에는 X-선 회절 실험 결과에서 볼 수 있듯이 Nd_2Fe_{17} 상(2:17상)은 감지할 수 없을 정도이다.(그림. 2(a)). 2:17상은 $x=6$ wt% 에서부터 소량 나타나고(그림. 2(b)) Nd함량(x)이 증가할수록 증가하여 $x=20$ 에서는 상당량의 2:17상에 해당하는 회절선을 보이고 있다(그림. 2(c),(d)). 이는 그림. 1의 상태도로부터도 예견되는 결과라고 하겠다. X-선 회절 실험 결과, cubic 구조의 α -Fe 상의 격자상수는 $a = 2.87\text{\AA}$ 이었고, hexagonal 구조의 Nd_2Fe_{17} 상은 격자상수가 $a = 8.33\text{\AA}$, $c = 12.40\text{\AA}$ ($c/a = 1.49$) 이었다.

급속응고 장치로 제조한 급냉 박대의 경우에는 V_w (wheel velocity) = 40 m/s로 제조하였음에도 전반적인 비정질화는 이루어지지 않았다. 다만 X-선 회절선의 강도의 배경 강도에 대한 비율이 주괴상태의 시편에 비하여 상당히 낮음에 미루어 일부 결정화가 미진된 부분이 있을 것으로 생각할 수 있다. 또한 급냉 시편이 가지는 중요한 사실의 하나는 제2상(Nd_2Fe_{14} 상)의 형성이 억제되어 X-선 회절 분석에서는 탐지되지 않는다는 것이다.(그림. 3) 이는 고온에서 급냉이 진행됨에 따라 α -Fe상에 대한 Nd의 고용한도가 비교적 큰 고온 영역에서 상당량의 Nd가 α -Fe상에 고용된 채로 응고된 것으로 볼 수 있다. α -Fe상의 격자상수가 Nd를 함유하지 않은 QRO90의 경우 $a = 2.90\text{\AA}$ 에서 $x=20$ 의 경우 $a = 2.88\text{\AA}$ 로 감소하는 것도 이와 연관이 있을 것으로 생각된다. α -Fe상에 고용되고 남은 Nd는 비정질 상태로 존재하거나 매우 미세한 Nd_2Fe_{17} 상 결정립으로 존재할 가능성을 생각할 수 있다. 이들 급냉 리본을 910°C 및 670°C의 온도에서 열처리하여 결정화를 유도한 이후에도 제2상의 회절선이 나타나지 않는 것으로 보아 제2상은 초정이거나 석출상이거나 모두 매우 미세한 Nano 상태일 것으로 보인다.

(2) 합금의 자기적 특성

합금은 조사한 범위 내의 모든 조성에서 강자성을 보이고 있다. 이는 α -Fe 상이 강자성이므로 이 상이 존재하는 영역에서 같은 자기 특성을 보이는 것으로 쉽게 이해할 수 있다. 또한 Nd 함량이 증가함에 따라 포화자화값이 감소하는데 이는 α -Fe상보다 자화값이 적은 제2상의 부피 분율이 증가하는 것과 관계가 있는 것으로 보인다. 그림. 4.는 실온에서 QRO90-Nd 합금의 자화곡선이 Nd함량에 따라 변화하는 모양을 나타내었다. Nd 함량에 따라 포화자화 값이 감소하는 형태를 보여주고 있다.

주괴 시편들의 자화값이 온도에 따라 변화하는 것을 실온에서 625K까지의 범위에서 조사하였다. 그 결과를 그림. 5에 정리하였다. 그림에서 보듯이 전 조성에서 자화값은 실온과 325K 사이에서 급격한 감소를 보인 이후에는 완만한 감소를 보이고 있다. 이는 전형적인 계단형

$\sigma_{0.7-T}$ 곡선으로서 큐리온도가 다른 두 개 이상의 상이 존재함을 뜻하는 것이다. 본 합금계에 존재하는 것으로 판단되는 강자성상은 α -Fe상과 제2상($\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 상)으로서 α -Fe상의 큐리온도는 Fe의 큐리온도(1030K)에 근접하는 값을 가질 것으로 생각할 수 있으며 제2상은 큐리온도가 50°C(323K) 부근일 것으로⁹⁾ 생각된다. 따라서 주괴 상태에서 합금은 두 개의 강자성이 서로 교환 결합 등을 갖지 않는 서로 독립적인 자성을 띠고 있다고 할 수 있겠다.

주상과 제2상간의 분율은 고온 영역에서의 자화값을 비교함으로써 근사적으로 구할 수 있다. 또 각 조성에서 실온과 고온에서의 자화값의 차이는 제2상의 자화값을 나타낼 것이기 때문에 이 값도 제2상의 분율을 나타내는 척도가 될 것이다. 그림. 6에 이를 정리하였으며 Nd함량과 제2상의 양이 거의 선형으로 변하는 것을 알 수 있다.

주괴시편은 모든 조성에서 잔류자화가 거의 영인 연자성의 특성을 가지고 있다. 급냉 리본의 경우 주괴 시편과 매우 다른 자기 특성을 보이고 있다. 조사한 범위의 전조성에서 모두 강자성을 띠는 것은 주괴시편과 같으나 포화자화 값이 주괴시편보다 약간 감소한다. 그러나 급냉리본의 자화곡선은 주괴시편에 비하여 포화의 정도가 높고 잔류자화를 갖는 경자성의 특성을 나타낸다. 이는 매우 중요한 변화로서 α -Fe상에서는 볼 수 없는 특성이다. 이 특성과 관련하여 주의할 것은 급냉리본에서는 제2상의 X-선 회절선을 얻을 수 없었다는 것이다. 즉 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 상이 없거나 Nano 급의 극미세 결정립을 형성하고 있다는 것으로 해석할 수 있다. 이의 직접 확인을 위하여 SEM 분석을 시도하였으나 성공하지 못하였다. 차후 TEM 등을 이용한 확인 작업이 필요하다. 그림. 7 ~ 10에 각 조성별 급냉리본의 자화곡선을 실었다. 비교를 위하여 해당 조성의 주괴시편의 자화곡선을 같이 나타내었다. 그림에서 보듯이 급냉시편의 자화 포화 상태가 주괴시편에 비하여 크게 개선됨을 볼 수 있다. 또 그 개선 정도가 Nd 함량이 적은 쪽에서 두드러지는데 이는 Nd함량이 적은 주괴시편에서 제2상이 미세한 결정립 또는 입계상으로 포화자장을 증가시키는 역할을 하고 기지상(α -Fe상)의 크기가 커서 두 상 사이에 교환결합의 영향이 전체 자화에는 변화를 주지 못하는 때문으로 생각된다. 반면에 급냉시편에서는 기지상의 크기도 미세해지기 때문에 교환결합의 영향이 어느 정도 지배적이 되는 것으로 생각할 수 있다. 그러나 조직의 직접 관찰이 아직 이루어지지 못한 상태에서 이에 대한 결론은 추후 연구로 미룰 수 밖에 없다.

4. 결 론

본 연구의 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

(1) QRO90 - Nd 합금의 주괴상태인 노냉시편은 Nd 함량이 0 ~ 5wt%의 범위에서는 α -Fe상 단일상으로 보이며 상태도 상에서 미루어 볼 수 있는 제2상($\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 상)은 없거나 아주 미세한 입계 또는 석출상으로 미량 존재한다.

(2) QRO90 - Nd 합금 노냉시편을 단률 급속응고 장치로 급냉시켜 만든 급냉박대시편은 주괴 상태와 달리 X-선 회절 분석 결과 α -Fe의 단일상으로 보인다. 제2상은 감지하기 힘들 정도로 미량이거나 미세한 입자 또는 입계상으로 존재할 가능성이 있다.

(3) 주괴시편은 모두 강자성을 띠고 있으며 잔류자화가 거의 영인 연자성의 성질을 보인다. 포화자화 값은 Nd함량이 증가함에 따라 감소하며 이는 제2상($\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 상)의 분율이 증가함에 따른 현상으로 이해된다. 포화자화 값의 온도에 따른 변화를 보면 320K 부근에서

급격한 감소를 보이는데 이는 큐리온도가 이 부근의 값인 제2상의 영향으로 해석된다.

(4) 급냉박대는 모두 강자성을 보이거나 포화 자화 값은 주괴시편에 비하여 약간 감소한다. 자화곡선은 주괴시편의 경우에 비하여 쉽게 포화되고 잔류자화를 갖는 경자성의 성질을 나타낸다.

(5) 주괴 시편과 급냉박대 시편의 상의 구성과 자기적 특성을 연관하여 분석하면 이 합금계는 2상 영역에 속하기 때문에 기지상과 제2상으로 구성되나 응고 속도에 따라 조직의 미세화가 이루어지고 부분적으로나마 기지상과 제2상 사이에 교환결합의 가능성을 보인다고 하겠다. X-선 회절분석 및 자성측정은 이러한 가능성을 뒷받침한다. 그러나 이 부분에 대한 더 확실한 결론은 TEM 등 보다 직접적인 증거가 필요하다.

5. 참고문헌

- (1) M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura, J. Appl. Phys. 55 (1984) 2083
- (2) M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto and Y. Matsuura, IEEE Trans. Magn. MAG-20 (1984) 1584
- (3) K. S. V. L. Narashimhan, J. Appl. Phys. 57 (1985) 4081
- (4) K. H. J. Buschow, J. Appl. Phys. 63 (1988) 3130
- (5) Y. C. Yang, B. Kebe and W. J. James, J. Appl. Phys. 52 (1981) 525
- (6) E. F. Kneller and R. Hawig, IEEE Trans. Magn. 27 (1991) 3588
- (7) T. Schreff, R. Fisher, J. Fidler and H. Kronmueller, J. Appl. Phys. 76 (1994) 7053
- (8) R. Skomski, J. Appl. Phys. 76 (1994) 7059
- (9) 周壽增, "稀土 永磁材料及應用", 冶金工業出版社, 北京, 中國 (1995) 4-4절

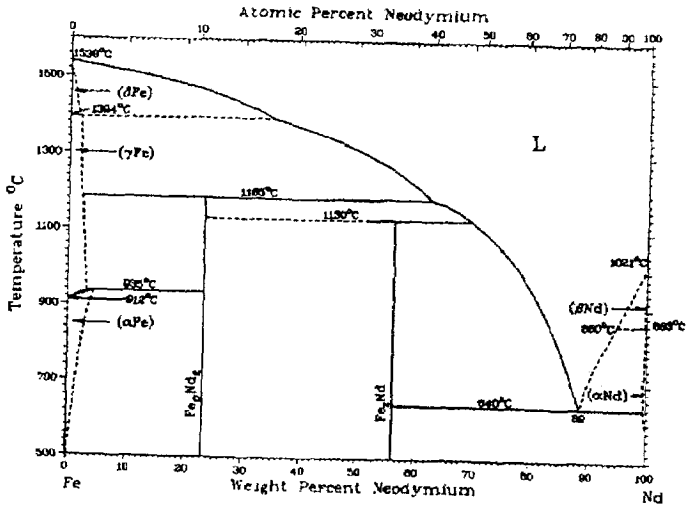


그림 1. Fe-Nd 2원계 상태도.

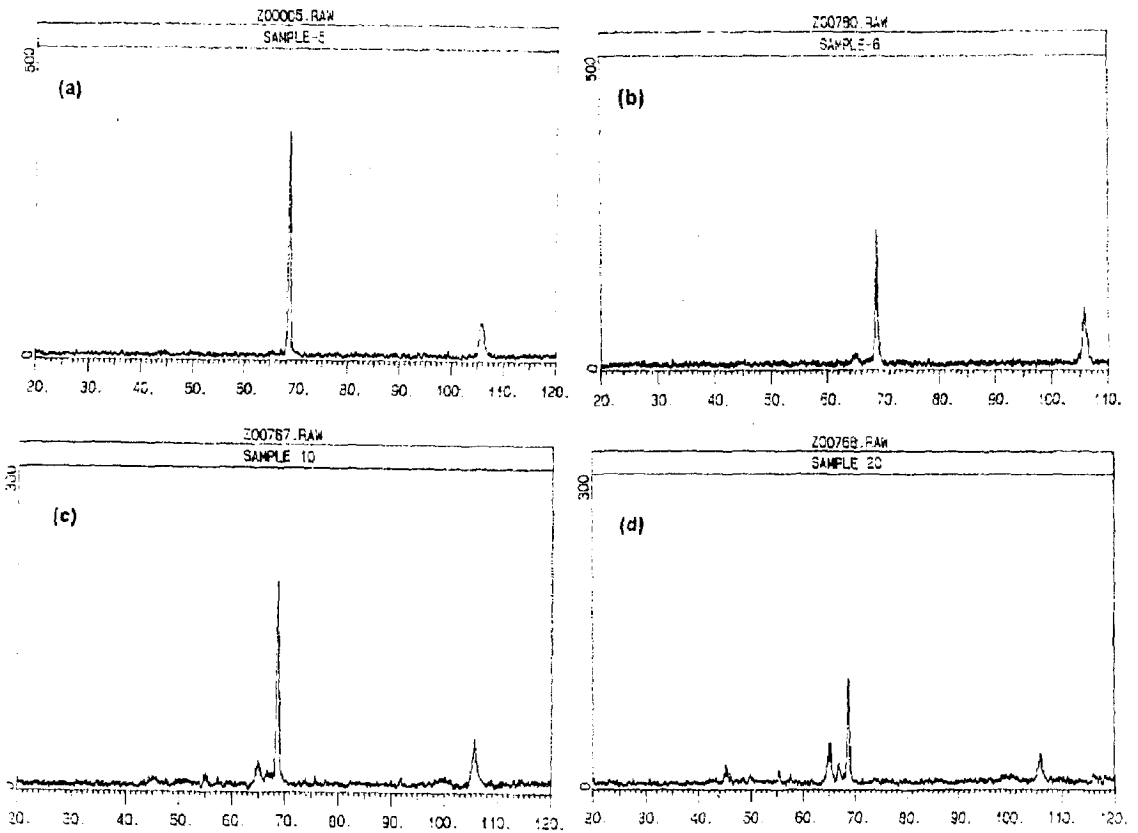


그림 2. 주피 상태의 QRO90 - x wt%Nd 합금에 대한 X-선 회절분양.
 $x=5$ (a), 6 (b), 10 (c) 및 20 (d). Cr target ($\lambda=2.290\text{\AA}$) 사용.
 그림에서 $2\theta = 68.5^\circ$ 이상은 α -Fe, 이하는 Nd₂Fe₁₇상의 회절선임.

울산내의 2차원 분산형성에 관한 연구

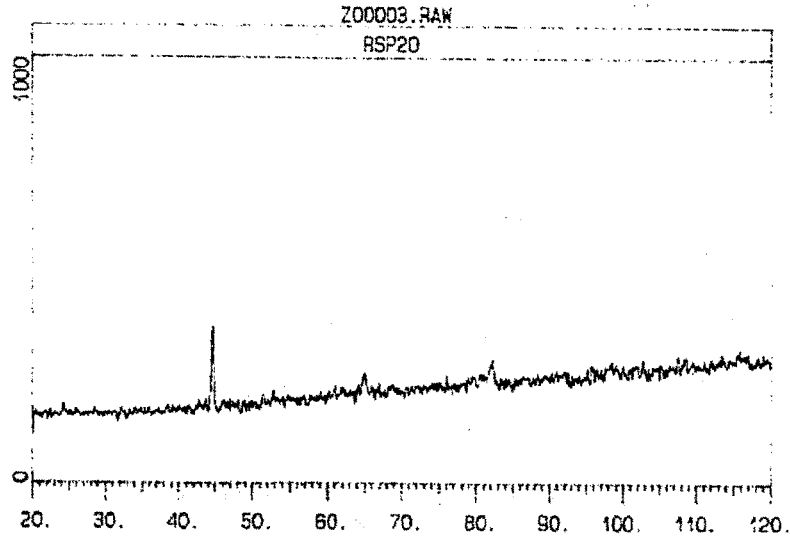


그림 3. 급속 응고시킨 QRO90 - 20wt%Nd 박대의 X-선 회절문양. 제2상 회절선이 보이지 않는다. 열처리한 박대도 같은 문양을 보인다. Cu target ($\lambda=1.5418\text{\AA}$)을 사용함.

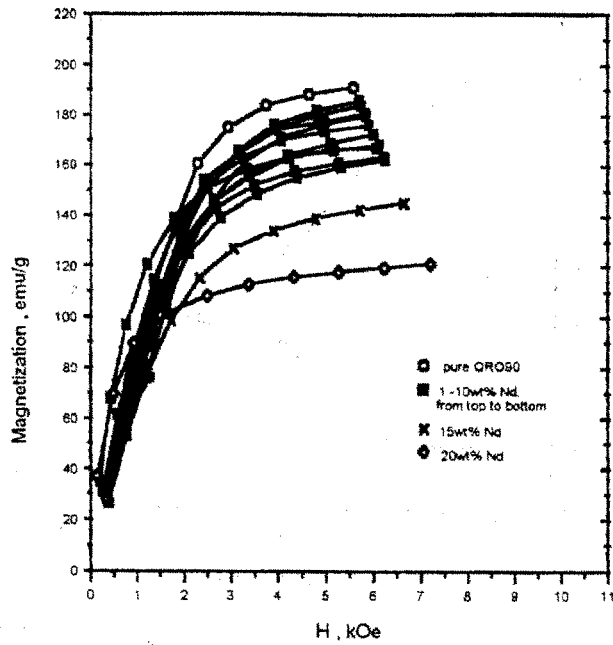


그림 4. QRO90 - Nd 합금의 주피상태에서의 자화곡선.

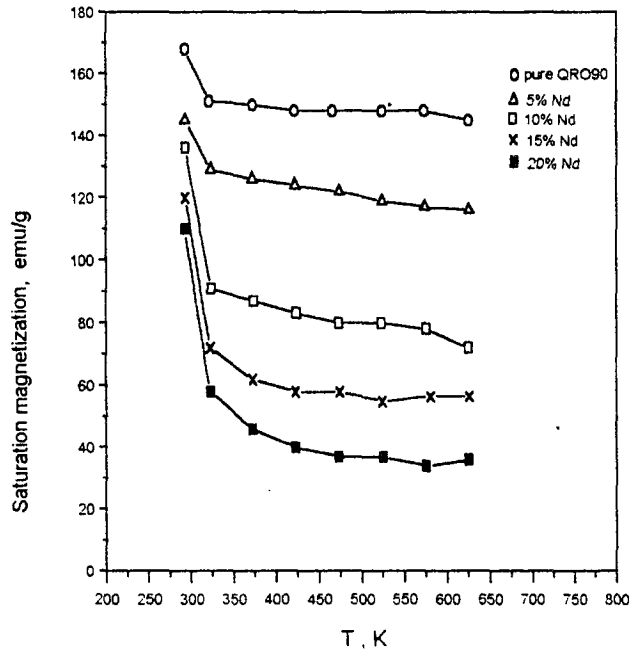


그림 5. QRO90 - Nd 합금 주피 시편의 $\sigma_{0,T} - T$ 곡선.

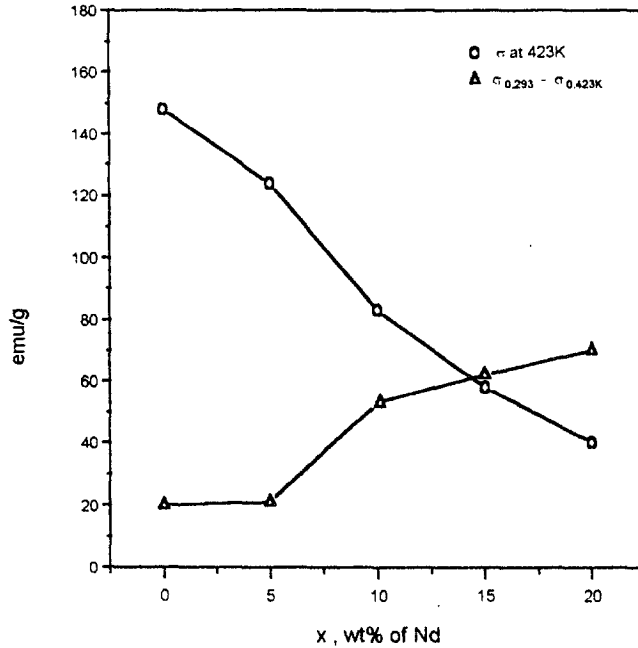


그림 6. 주피시편의 $\sigma_{0,423K}$ 과 $(\sigma_{0.293} - \sigma_{0.423K})$ 의 Nd 함량에 따른 변화. 거의 선형적인 변화임을 알 수 있다.

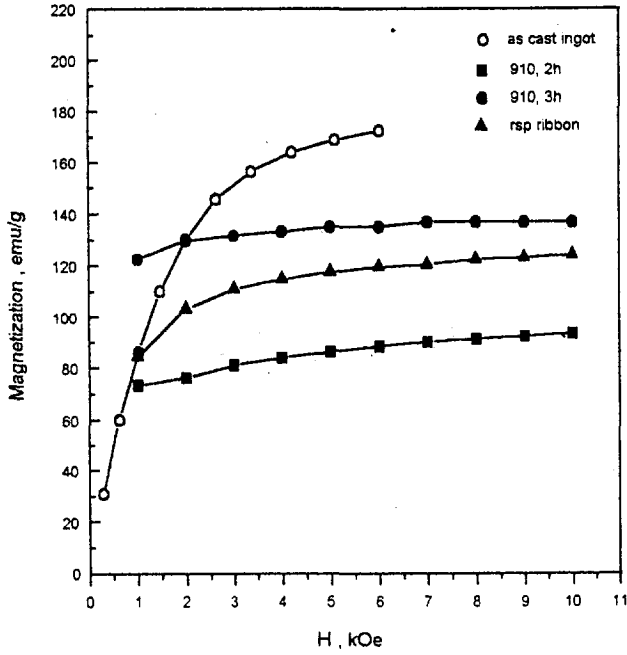


그림.7 QRO90 - 5 wt%Nd 합금 급냉 박대의 자화곡선.
자화자장은 박대면에 나란히 걸어 줌.

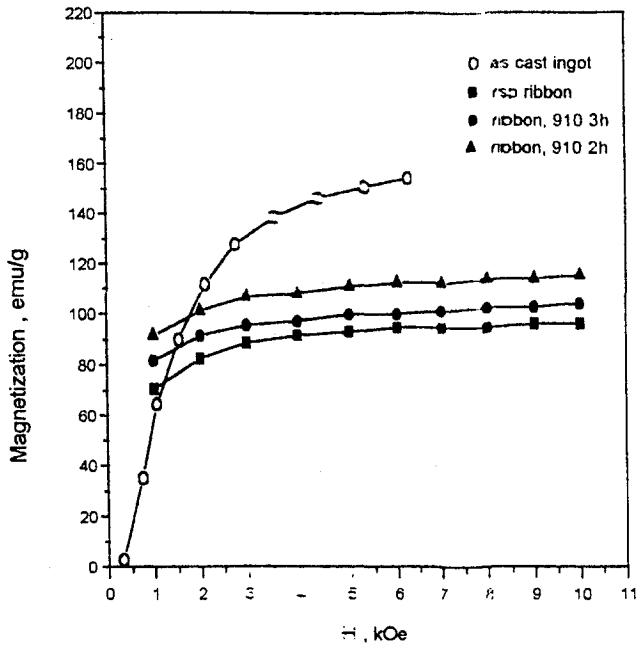


그림 8. QRO90 - 10wt%Nd 급냉 박대의 자화곡선

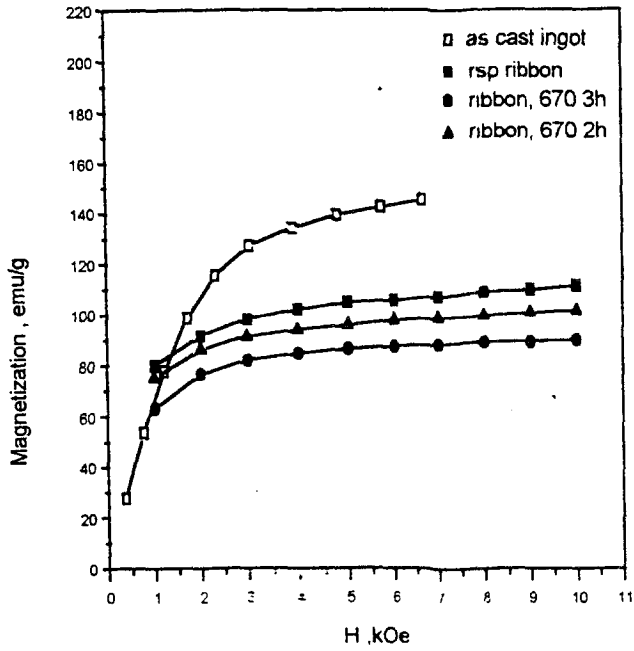


그림 9. QRO90 - 15wt%Nd 급냉 박대의 자화곡선

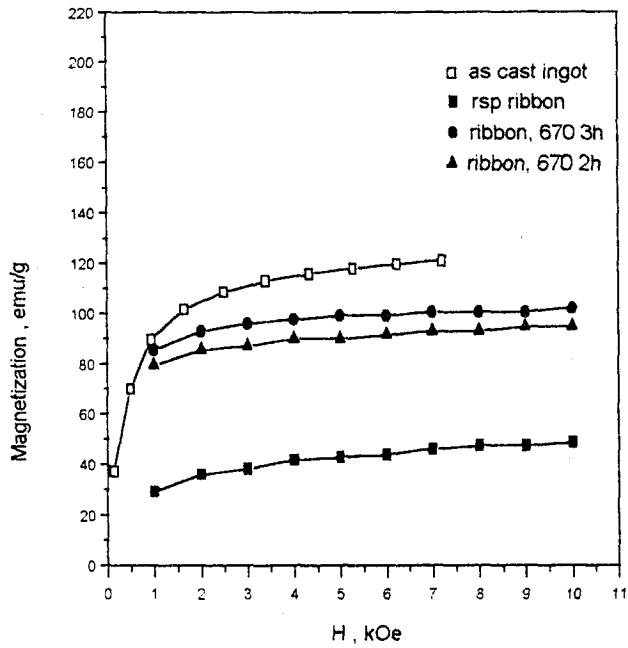


그림 10. QRO90 - 20wt%Nd 급냉 박대의 자화곡선