

DyF₃-DyH_x 화합물 혼합분말 첨가에 따른 Nd-Fe-B 소결자석의 Dy 저감 효과

김태훈^{1*}, 이성래¹, 이민우², 장태석²

¹고려대학교 신소재공학과, 서울특별시 성북구 안암동 고려대학교, 136-713

²선문대학교 하이브리드공학부, 충남 아산시 당정면 선문대학교, 336-708

1. 서론

Nd-Fe-B 소결자석의 Dy 함량을 저감하기 위해서는 Dy 원자가 소결자석 내에 효율적으로 분포하도록 유도하는 것이 핵심 기술이다[1,2]. 상대적으로 이방성 에너지가 작은 입계상 부근에만 Dy 원자를 분포 시켜야 하며 (core-shell 구조), Dy가 불필요하게 응집되어 있는 RE-rich (Rare-earth rich, Dy-Nd-O) 상의 분율을 최소화해야 한다[1,2]. Nd-Fe-B 소결자석에 DyF₃ 화합물 분말을 첨가하면 RE-rich 상의 형성이 억제된다[1]. 또한 주상에 대한 Dy 원자의 확산도가 향상되어 보자력이 매우 증가하지만 잔류자화가 감소한다[1]. 반면, DyH_x 화합물 분말을 첨가하면 Dy 원자가 core-shell 형태로 분포하고 결정립의 정렬도가 향상되어 소결자석 내의 Dy 함량이 증가함에도 불구하고 잔류자화가 유지된다[2]. 하지만, RE-rich 상의 형성이 억제되지 않기 때문에 보자력의 증가폭이 크지 않다[2]. 따라서 DyF₃ 분말과 DyH_x 분말을 혼합하여 동시에 첨가하면, 각각의 화합물을 첨가하였을 때 야기되는 미세구조적인 단점을 상호 보완하고 장점은 극대화 시킬 수 있다. 본 연구에서는 DyF₃ 와 DyH_x 화합물 분말을 첨가한 Nd-Fe-B 소결자석의 미세구조 변화 기구를 명확히 규명 하고, DyF₃-DyH_x 화합물 혼합분말 첨가에 따른 Nd-Fe-B 소결자석의 미세구조와 자기적 특성의 변화를 연구 하였다.

2. 실험방법

조성이 Nd₃₂Fe_{bal.}B_{1.0}M_{2.4} (wt.%, M=Cu, Al, Co, 그리고 Nb)인 분말에 DyF₃, DyH_x 화합물 분말, 그리고 DyF₃-DyH_x 혼합분말을 첨가하여 Nd₂₇Dy₅Fe_{bal.}B_{1.0}M_{2.4} 조성의 분말을 준비한 후, 자장성형 및 소결을 진행하였다. 소결은 1070 °C에서 4시간동안 진행 하였고, 이상적인 조건에서 소결 후 열처리를 진행 하였다. 각 시편의 미세구조 변화는 주사전자현미경 (JXA-8500F)과 투과전자현미경 (FEI TecnaiF20)을 이용하여 관찰 하였으며, EPMA (JXA-8500F Electron Probe Micro Analyzer), SADP (FEI TecnaiF20)를 이용 하여 상변화 및 상분포를 관찰 하였다.

3. 결과 및 고찰

DyF₃, DyH_x 화합물과 DyF₃-DyH_x 혼합분말 첨가에 따른 소결자석의 자기적 특성 변화양상을 관찰 하였다. DyH_x 분말을 첨가한 자석과 비교 하였을 때, DyF₃ 분말을 첨가한 경우 보자력이 향상되었고 잔류자화가 감소하였다. 이 결과 DyH_x 분말을 첨가한 자석의 (BH)_{max}이 DyF₃ 분말을 첨가한 경우 보다 높았다. 앞서 언급했듯이, DyF₃ 분말을 첨가한 소결자석의 경우, 다음과 같은 중요한 미세구조변화가 나타난다[1,2]. 1) Dy가 불필요하게 응집되어있는 RE-rich 상의 형성이 억제되고, 2) Dy원자의 확산도가 증가한다. 반면 DyH_x 분말을 첨가하면 core-shell 구조가 형성되고 결정립의 정렬도가 향상되지만 RE-rich 상의 형성이 억제되지 않는다[2]. DyF₃ 분말을 첨가 할 경우, 소결공정 중에 (1070°C) (Nd, Dy)₂O₃+2DyF₃ → (Nd, Dy)₂Dy₂O₃F₆의 화학반응이 일어난다 [3]. 이후에 이온반경이 가장 작은 (Nd, Dy)₂O₃F₆상의 Dy³⁺cation이 모두 주상으로 확산되어 최종적으로 Dy-free tetragonal-Nd₂O₃F₆ 상이 형성된다. 반면 DyH_x 분말을 첨가한 소결자석의 경우, 소결공정 중에 (Nd, Dy)₂O₃+2DyH₃ → 4(Nd, Dy)+3H₂O의 반응이 일어난다[3]. Metallic Nd와 Dy는 산소 친화력이 매우 높기 때문

에 이후에 산화되어 가장 안정한 $h\text{-(Nd, Dy)}_2\text{O}_3$ 상, 즉 RE-rich 상으로 변태된다. 이 결과, DyH_x 분말을 첨가하면 RE-rich 상의 형성이 억제되지 않는다. 하지만, 위의 반응 중에 결정립계에 형성되는 H_2O 가 결정립간의 윤회 역할을 하여 결정립 정렬도가 향상된다. 이와 같은 DyH_x 분말첨가의 장점 (정렬도 향상을 통한 잔류자화 향상)과 DyF_3 분말첨가의 장점 (RE-rich 상 형성의 억제)을 모두 취하기 위해서 DyH_x 와 DyF_3 분말을 5:5로 혼합하여 첨가 한 결과, DyF_3 분말만을 첨가한 소결자석과 비교하여 B_r 이 약 1.5% 향상되었고, DyH_x 분말만을 첨가한 소결자석과 비교하여 H_c 이 약 5.4% 향상되었다. 이 결과, $(BH)_{\max}$ 과 영구자석성능지수 $[(BH)_{\max}+H_c]$ 가 모두 향상되었다. DyH_x - DyF_3 혼합분말 첨가로 Dy 저감 효과를 극대화 시킬 수 있었다.

5. 결론

DyF_3 와 DyH_x 화합물 분말 첨가에 따른 Nd-Fe-B 소결자석의 미세구조와 자기적 특성 변화를 관찰하였다. DyF_3 분말을 첨가하면 소결공정중의 화학반응에 의해서 RE-rich 상 형성이 억제된다. DyH_x 분말을 첨가할 경우 RE-rich 상의 형성이 억제되지는 않지만 소결공정중의 화학반응에 의해 형성된 H_2O 에 의해서 결정립 정렬도가 향상된다. 이와 같은 두 화합물의 장점을 모두 취하기 위해서 DyH_x - DyF_3 혼합분말을 첨가 한 결과, 각각의 분말을 첨가한 소결자석의 경우보다 향상된 Dy 저감 효과를 얻을 수 있다.

6. 참고문헌

- [1] Song-E Park, Tae-Hoon Kim, Seong-Rae Lee, Seok Namkung, and Tae-Suk Jang. J. Appl. Phys.111, 07A707 (2012).
- [2] Kyoung-Hoon Bae, Tae-Hoon Kim, Seong-Rae Lee, Seok Namkung, and Tae-Suk Jang, J. Appl. Phys.112, 093912 (2012).
- [3] Digby D. Macdonald. J. Electrochem. Soc. 139, 3435 (1992).

7. 감사의 글

이 연구는 2012년도 지식경제부 지원의 기술 혁신사업 (No.10043780)과 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (2011-0007200).