

AEM study on the texture development mechanism in HDDR processed Nd-Fe-B magnets

김태훈*, 양철웅

성균관대학교 신소재공학부

1. 서론

친환경, 에너지 저감의 시대적 요구에 따라 고성능 모터 수요가 지속적으로 증가하고 있으며, 영구자석 소재가 널리 활용되기 위해서는 높은 잔류 자속밀도와 안정적이고 높은 보자력이 동시에 요구된다. Nd-Fe-B계 자석의 높은 잔류 자화 및 고보자력 특성을 실현하기 위해서는 단자구 크기 수준의 결정립 미세화 및 결정립 계면제어를 통한 자구의 디커플링이 잘 알려져 있다. 여러가지의 결정립 미세화 공정 중 HDDR (Hydrogenation, disproportionation, desorption and recombination : 수소화, 상분해, 탈수소, 재결합) 공정은, 합금을 수소분위기에서 유지함으로써 주상인 $Nd_2Fe_{14}B$ 상이 수소를 흡수하여 $Nd_2Fe_{14}BH_x$ 상을 형성(Hydrogenation) 하도록 유도하고, 수소 분위기에서 $700\sim 800^\circ C$ 범위로 합금을 가열하여 $Nd_2Fe_{14}BH_x$ 상을 α -Fe, Fe_2B 그리고 NdH_2 의 세가지 상으로 상분해(Disproportionation) 시킨 후, 진공분위기에서의 탈수소(Desorption)와 동시에 α -Fe, Fe_2B , NdH_2 의 세가지 상이 다시 $Nd_2Fe_{14}B$ 상으로 재결합(Recombination) 과정을 거치면서 합금 내부에 수십 ~ 수백 nm 크기의 미세한 결정립을 형성시키는 방법이다.

HDDR 공정 변수의 조절에 따라 공정 처리 후 분말의 이방성 제어가 가능하다. 이방화 거동에 대해 수소화, 상분해 반응 시 분해되지 않은 잔류 $Nd_2Fe_{14}B$ 상, 국부적 응력의 영향, 첨가원소의 영향, Fe_3B 상의 생성 등의 다양한 보고가 있으며 [1-3], 최근 Fe_2B 상의 TME (texture memory effect) 모델에 의한 이방성 유도 역할이 보고되었다 [4]. 이방화 거동의 해석을 위해, HDDR 공정 전 후의 $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 결정방위와 중간단계인 상분해 반응에서 형성된 상들의 결정방위에 대한 다양한 연구가 보고되었으나 각각의 보고들이 서로 일관되지 않으며, 초기 $Nd_2Fe_{14}B$ 상과 HDDR 공정 후 미세화된 $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 결정방위 관계도 아직 직접적으로 밝혀지지 않았다. 이방화 거동에 대한 명확한 이해를 위해서는 더욱 면밀히 살펴볼 필요가 있다. 또한, 주로 수소화 및 상분해 반응이 이방성을 결정하는 것으로 실험적 결과에 의해 알려져 있지만, 이후 탈수소 및 재결합 반응이 이방성에 미치는 영향에 대한 연구는 미흡하다. 본 연구에서는 투과전자현미경 분석을 통하여 HDDR 공정 중의 상변화 과정을 면밀히 분석하고, 조직학적, 화학적 분석 및 자기특성과의 비교를 통하여 이방화 거동에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

HDDR 공정 전후에서 $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 자화용이 방향인 c-axis와 분해된 상들과의 방위관찰의 용이함을 위해 일반적으로 HDDR 공정에 사용되는 수십~수백 μm 크기의 분말이 아닌, 수십 μm 크기의 결정립을 갖는 Nd 소결 자석을 이용하여 HDDR 처리를 진행하였다. 상분해 시 수소분압 및 탈수소, 재결합의 분압, 속도 조절하여 미세조직, 방위 관계를 분석하였다. 또한 후방산란전자회절 분석을 이용하여 국부적인 영역이 아닌 넓은 영역에서의 집합조직 분석을 통하여 이방화 거동에 대하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

HDDR 공정 중 상분해 시 낮은 수소분압으로 처리할 경우에서 높은 이방성이 나타나며, 이 때 결정 배향성이 높은 Fe_2B 상이 형성된다. 초기 $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 c-axis와 정렬된 Fe_2B 상들의 방위관계를 살펴보면, Fe_2B 상

의 c-axis는 초기 Nd₂Fe₁₄B 상의 c-axis와 나란하다. 이러한 결정 배향성이 높은 Fe₂B 상의 형성은 Nd₂Fe₁₄B 상과 Fe₂B 상의 결정학적 관계에 기인하며, 상분해 시 형성된 Fe₂B 상에는 결정학적 관계에 기인한 적층결합 등이 관찰된다.

탈수소 및 재결합 반응 시의 수소 분압 및 속도 조절에 따라, 속도를 천천히 유지할수록 높은 이방성이 나타나며, 이 때 수소 분압의 조절은 재결합 시 형성되는 Nd₂Fe₁₄B 상의 핵생성에 관여한다. 느린 탈수소, 재결합 반응은 앞서 관찰한 결정 배향성이 높은 Fe₂B 상에서 Nd₂Fe₁₄B 상이 형성되도록 유도하며, 재결합 시 형성되는 Nd₂Fe₁₄B 상의 c-axis도 상분해 과정과 마찬가지로 Fe₂B 상의 c-axis와 나란하게 유지된다.

또한, 후방산란전자회절 분석을 이용하여 넓은 영역에서의 집합조직 분석 및 앞서 관찰한 Fe₂B 상에 의한 TME 모델을 확인하였으며, 초기 Nd₂Fe₁₄B 상과 미세화된 Nd₂Fe₁₄B 상의 자화용이방향이 유지됨을 확인하였다.

4. 결론

수소화 및 상분해 반응 시 수소 분압 제어를 통하여 결정 배향성이 높은 Fe₂B 상이 형성되며, Fe₂B 상에 의해 초기 Nd₂Fe₁₄B 상의 결정 방위가 HDDR 공정 후 미세화된 Nd₂Fe₁₄B 상에서도 유지된다. 결정 배향성이 높은 Fe₂B 상의 형성은 Nd₂Fe₁₄B 상과 Fe₂B 상의 결정학적 관계에 기인한다. 또한, 결정 배향성이 높은 Fe₂B 상이 형성되는 상분해 반응뿐만 아니라, 탈수소, 재결합 반응의 속도, 분위기도 분말의 이방성에 매우 중요하다. 탈수소의 속도의 조절에 따라 재결합 반응 시 Nd₂Fe₁₄B 상의 핵생성 및 성장을 제어할 수 있으며, 이방성 발달에 큰 영향을 미친다. 투과전자현미경을 이용한 국부적인 결정방위 해석과 함께 후방산란전자회절 분석을 통해 보다 넓은 영역에서의 결정방위에 대해 연구하였으며, HDDR 공정 중의 결정 배향 변화를 직접적으로 관찰하였다

5. 참고문헌

- [1] T.Tomida, N.Sano, M.Uehara, J. Appl. Phys. 81 (1997) 7170-7174
- [2] M.Uehara, H.Tomizawa, S.Hirosawa, T.Tomida, Y.Maehara, IEEE Trans. Magn. 29 (1993) 2770
- [3] T.Tomida, N.Sano, K.Hanafusa, H.Tomizawa, S.Hirosawa, Acta Mater. 47 (1999) 875-885
- [4] H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, K. Hono, K. Guth, O. Gutfleisch, Acta Mater. 85 (2015) 42-52