Cu와 DyF₃ 분말의 혼합이 Nd-Fe-B 소결자석의 보자력에 미치는 영향

남궁석 · 이민우 · D. R. Dhakal · 임태환 · 김태훈^a · 이성래^a · 장태석*

선문대학교 대학원 재료금속공학과, ^a고려대학교 신소재공학과

Effect of Cu and DyF₃ Powder Additions on the Coercivity of Sintered Nd-Fe-B Magnets

S. Namkung, M. W. Lee, D. R. Dhakal, T. H. Lim, T. H. Kim^a, S. R. Lee^a and T. S. Jang*

Department of Materials and Metallurgical Engineering, Graduate School,

Sunmoon University, Asan, Choongnam 336-708, Korea

^aDepartment of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-713, Korea

(Received May 17, 2012; Revised June 22, 2012; Accepted July 3, 2012)

Abstract Effect of Cu and DyF₃ powder mixing with Cu-free (Nd, Dy)-Fe-B jet-milled powder on the magnetic properties of sintered magnets was investigated. The coercivity of a magnet prepared from the Cu-free (Nd, Dy)-Fe-B powder was about 10 kOe even though the alloy powder already contained some Dy (3.5 wt%). When small copper powder was blended, however, the coercivity of the magnet increased almost 100%, exhibiting about 20 kOe. On the contrary, the coercivity enhancement was moderate, about 4 kOe, when dysprosium content in the sintered magnet was simply increased to 4.9 wt% by the addition of small DyF₃ powder.

Keywords: Cu, DyF₃, Magnetic property, Nd-Fe-B, Sintered magnet

1. 서 론

강자성 Nd₂Fe₁₄B를 주상으로 하는 Nd-Fe-B 영구자석은 Sm-Co 자석에 비하여 경제적인 뿐만 아니라 자기적 특성도 뛰어나, 1984년 처음으로 소개된 이후 많은 연구와 개발이 이루어져 왔다. 또한, 높은 자성 특성으로 인하여 부품의 소형, 경량화에 적합하여 VCM, 핸드폰, 액츄에이터 등에 폭넓게 응용되어 왔다. 그러나 Nd-Fe-B 소결자석은 큐리온도가 낮고,보자력 온도계수값이 커서 높은 온도에서보자력이 크게 감소하는 단점이 있다[1, 2].

최근 에너지 저감 및 환경친화형 녹색성장사업이 이슈화되면서 하이브리드 자동차 및 전기자동차의 구동모터에 Nd-Fe-B 소결자석이 본격적으로 사용되고 있다. 이에 따라 상온에서 높은보자력을 갖는 자석을 제조하기 위해보자력 기구에 대한 연구와보자력을 향상시키기 위한 공

정연구가 활발히 진행되고 있다.

고보자력 Nd-Fe-B 소결자석의 제조를 위해서는 DyF₃, Tb과 같은 중희토류 원소의 첨가가 필수적이며, 이에 의한보자력 증가는 Nd₂Fe₁₄B 상의 이방성 자장이 증가하는데 따른 것으로 알려져 있다[3]. 그러나, 중희토류 원소는 Fe와 반강자성 결합을 하게되어 자석의 포화자화값이 작아짐으로써 최대자기에너지적이 감소하게 된다. 또한 Nd에 비해 고가이며 매장량도 많지 않아 자원고갈을 야기할 수 있다[4]. 따라서, 중희토류 원소의 첨가를 최소화시키면서보자력을 향상시키기 위하여 GBDP(grain boundary diffusion process)와 2 alloy 방법 등이 연구되고 있다[5-9]. 이들 방법 중 2 alloy 방법은 제조된 자성분말에 첨가물을 혼합하는 것으로 제품크기의 제한이 있는 GBDP보다 더 큰 자석의 제조가 가능하며, 공정이 저렴하고 편리한 장점이 있다. 본 연구진들은 2 alloy 방법과 유사한 DyF₃ 분말

*Corresponding Author : Taesuk Jang, TEL: +82-41-530-2341, FAX: +82-41-530-2869, E-mail: tsjang@sunmoon.ac.kr

혼합방법에 의해 보자력 증가 및 DyF_3 사용량 감소의 가능성을 제시한 바 있다[9, 10].

한편 Nd-Fe-B 소결자석은 소결 후 열처리에 의해 보자력이 증가하는 것으로 알려져 있다. 소결 후 열처리를 실시하게 되면 입계조직의 발달과 구조변화를 일으켜 강자성 결정립을 자기적으로 절연해 주게 되며, 이러한 미세구조의 개선을 통해 역자구가 생성될 수 있는 요인들이 감소함으로써 보자력이 향상되는 것으로 알려져 있다[11-14]. 또한, 이와 같은 후 열처리에 의한 보자력 증가는 소량의 Cu가 포함되어 있을 때 더욱 크게 나타나는데, 이는 Cu의 첨가로 Nd-rich 입계상의 공정반응 온도가 낮아지면서 액상상태의 Nd-rich 상이 모세관 현상에 의해 결정립계를 따라보다 균일하게 분포하기 때문인 것으로 알려져 있다[11, 12, 15-17]. Li 등의 보고에 의하면 Cu를 넣지 않았을 때보다 0.1 at%의 Cu를 포함금 제조 단계인 스트립 제조 과정에서 첨가하였을 때 보자력이 10 kOe 정도 증가하는 것으로 알려져 있다[11].

본 연구에서는 생산공정에서도 쉽게 적용할 수 있는 분말혼합 방법을 선택하여 Cu 함량에 따른 보자력의 변화를 알아보고, Nd-Fe-B 소결자석의 보자력 증가에 필요한 두 가지 대표적인 물질인 Cu와 DyF_3 중 어느 것이 보자력 향상에 더욱 영향을 미치는지 알아보고자, Cu-free Nd-Fe-B 자성분말에 소량의 Cu 분말과 DyF_3 분말을 각각 또는 복합 첨가하여 소결자석을 제조한 후 그 자기특성의 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 $\text{Nd}_{27.6}\text{Dy}_{3.5}\text{Fe}_{\text{bal}}\text{TM}_{2.4}\text{B}_{1.0}$ (TM=Co, Al, Nb, wt%) 조성의 합금을 용해한 후 스트립캐스터를 통해 급속 냉각하여 두께가 약 0.2~0.4 mm인 합금스트립을 제조하였다. 제조된 스트립은 수소와의 반응을 일으켜 조분으로 분쇄하였다[18]. 수소처리시의 수소압력은 0.1 MPa이었으며, 수소처리 후 진공 분위기에서 가열하여 수소를 제거하였다. 수소/탈수소 처리한 스트립은 젯밀을 이용하여 분쇄하여 분말로 제조하였다. 제조된 자성분말은 Cu 함량에 따른 자기특성의 변화를 알아보고자 0.1~1.0 wt%의 Cu 분말 (~1 μm)과 각각 혼합하였고, DyF_3 에 의한 변화는 젯밀한 분말과 2.0 wt%의 DyF_3 분말을 혼합하거나, 0.2 wt% Cu와 2.0 wt%의 DyF_3 분말 (<1 μm)을 함께 혼합하여 조사하였다. 이렇게 혼합된 분말을 사용하여 2.2 T의 자장 하에서 일축자장성형 방법으로 $15 \times 10 \times 12 \text{ mm}^3$ 크기의 성형체를 제조한 후, 진공 분위기에서 소결 ($1070^\circ\text{C}/4 \text{ hr}$) 하였다. 소결 후에는 850°C 에서 2시간 동안 1차 열처리를 하였고, 2차 및 3차 열처리는 530°C 와 500°C 에서 각

각 2시간씩 진공분위기에서 실시하였다. 제조된 분말과 소결체의 형상 및 분포는 주사전자현미경(Scanning electron microscopy; Hitachi S-3000N)을 이용하여 분석하였다. 소결체의 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였으며, BH loop tracer(Magnet Physik Permagraph C-300)를 이용하여 상온에서의 자기특성을 평가하였다. 제조된 소결체의 결정립 배향도를 확인하기 위하여 X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer, Rigaku DMAX 2200)를 이용하였고, 소결 후 첨가물의 분포 및 성분은 SEM-EDS와 EPMA를 통하여 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Cu 함량에 따른 보자력의 변화를 살펴보고자 Cu가 포함되지 않은 자성분말에 약 1 μm 의 크기를 갖는 다양한 양의 Cu 분말을 혼합하여 제조한 소결자석의 자기특성을 그림 1과 표 1에 각각 나타내었으며, 그림 2에 해당하는 각 소결체의 미세구조를 나타내었다. 그림과 표에서 나타난 바와 같이 Cu 분말의 혼합양이 증가할수록 보자력과 밀도가 감소하는 경향을 보이고 있으며, 밀도 감소에 따라 기공의 양이 증가하는 것을 알 수 있었다. Cu가 포함되지

Fig. 1. Demagnetization curves of sintered Nd-Fe-B magnets prepared with various Cu-powder additions.

Table 1. Magnetic properties and density of sintered magnets prepared with various copper-powder additions

Cu addition (wt%)	M_r (kG)	iH_c (kOe)	$(BH)_{\max}$ (MGOe)	Density (g/cm^3)
0.0	13.0	9.7	40.0	7.54
0.1	12.9	19.3	40.8	7.50
0.2	12.9	19.5	40.6	7.52
0.4	12.5	19.3	38.0	7.39
0.6	12.6	18.6	38.8	7.36
0.8	12.6	15.1	38.4	7.35
1.0	11.9	5.4	20.8	7.33

Fig. 2. SEM-BSE images of sintered magnets prepared by mixing (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, (d) 0.4, (e) 0.6, (f) 0.8, and (g) 1.0 wt% Cu powder.

많은 소결자석의 보자력은 DyF₃이 이미 3.5 wt% 포함되어 있음에도 불구하고 9.7 kOe의 낮은 값을 나타내고 있었다. 반면에 0.6 wt% 이하의 Cu 분말이 혼합된 소결자석은 Cu가 포함되어 있지 않은 소결자석보다 모두 9 kOe 이상 보자력이 증가하였다. 특히 0.2 wt%의 Cu 분말이 포함된 소결자석은 19.5 kOe의 보자력을 나타내어, Cu가 포함되지 않은 소결자석보다 보자력이 10 kOe 정도 증가하였다. 그러나, Cu 분말의 혼합량이 0.8 wt% 이상으로 증가하면 소결자석의 각형성과 보자력이 모두 크게 감소하였다. 한편, 0.8 wt% 이하의 Cu 분말을 혼합한 소결자석의 잔류자속밀도는 큰 변화가 없었으며, 1.0 wt%의 Cu가 혼합되었을 때 급격히 감소하였다.

Cu 분말 혼합량의 증가에 의한 보자력의 감소는 밀도 변화에서도 알 수 있듯이 완전치밀화가 되지 않음으로써 내부에 기공이 존재하게 되고(그림 2), 이로 인해 입계에 결함들 즉, 역자구 생성요인이 증가하였기 때문인 것으로

Fig. 3. Demagnetization curves of sintered magnets prepared by mixing various additive-powders.

판단된다. Cu 함량 증가에 따른 기공의 발생 원인은 액상 소결 시 Cu에 의해 주상의 용해도가 감소하여 액상소결 치밀화에 필수적인 단계인 용해-재석출 과정을 방해하기 때문인 것으로 알려져 있다[16, 17]. 특히 0.8 wt% 이상의 Cu 분말이 혼합된 소결체의 경우, 그림 2에서도 알 수 있듯이, 다량의 기공에 의하여 각형성이 줄어들었으며, 1.0 wt%의 Cu가 포함된 소결체의 경우에는 잔류자속밀도 또한 감소하게 되어 최대자기에너지적이 감소한 것으로 판단된다. 그러나 Cu 분말의 혼합량이 0.8 wt%에 이를 때까지 잔류자속밀도의 변화가 미미한 것으로 보아, 분말 상태로 Cu를 혼합 첨가할 경우에도 Cu가 Nd₂Fe₁₄B(이하 2:14:1이라 함.) 주상에는 영향을 주지 않고 계면상에만 영향을 주는 것으로 판단된다.

그림 3은 Cu가 포함되지 않은 분말에 2.0 wt%의 DyF₃ 분말, 0.2 wt%의 Cu 분말 그리고 이 두 분말을 함께 혼합하여 제조한 소결자석들의 감자곡선을 나타내고 있다. DyF₃ 분말만을 혼합한 경우 혼합하지 않은 것과 비교하여 보자력이 약 4 kOe 증가하였으나, Cu 분말과 DyF₃ 분말을 함께 혼합한 경우에는 약 15 kOe 증가하여, Cu에 의한 보자력 기여도가 그대로 나타나고 있음을 알 수 있다. 그러나 DyF₃ 분말의 혼합에 따른 잔류자속밀도의 감소는 개선되지 않아, Cu 분말만을 혼합한 경우보다 0.8 kG 정도 낮은 잔류자속밀도 값을 나타내고 있었다. 이와 같은 잔류자속밀도의 차이가 성형시 이중분말이 첨가됨에 따라 자성분말의 정렬에 영향을 주어 결정립 배향도가 변화한데 따른 것인지 확인해보기 위해, XRD 분석을 실시하여 그림 4에 나타내었다. 또한, 결정립 배향도를 좀 더 정확하게 비교하기 위하여 (006), (105) peak에 대한 texture coefficient의 변화를 조사하였다[19, 20]. 그림에서와 같이 Cu 분말을 혼합한 경우 DyF₃ 분말을 혼합한 것보다 더 낮

Fig. 4. (a) XRD patterns and (b) texture coefficients of sintered magnets prepared by mixing small Cu and/or DyF₃ powder.

은 배향도를 나타내고 있다. 따라서 Cu 분말을 혼합한 것이 더 높은 잔류자화 값을 나타낸 것은 배향도와는 관계가 없는 것으로 보이며, DyF₃ 분말을 혼합하였을 때 Cu 분말을 혼합한 경우보다 배향도가 더 높은 데에도 불구하고 잔류자속밀도가 낮은 것은, DyF₃이 2:14:1 주상으로 확산되어 들어가 일부 (Nd, Dy)₂Fe₁₄B를 형성함으로써, 즉 Fe와의 반강자성 결합을 일으켜 자화값이 낮아짐으로써 발생한 현상이라고 할 수 있다.

그림 5는 (a) Cu-free, (b) 0.2 wt% Cu 분말만 혼합 후, (c) 2.0 wt% DyF₃ 분말만 혼합 후 그리고 (d) 0.2 wt% Cu와 2.0 wt% DyF₃ 분말을 함께 혼합한 후 제조된 소결체의 SEM-BSE 사진을 보여준다. 그림에서 어두운 색은 2:14:1 주상이며, 밝은 색은 Nd-rich 계면상을 나타낸다. 그림에서와 같이 Cu 분말을 혼합한 소결자석(그림 5(b), (d))에서는 계면의 Nd-rich 상이 더욱 발달하여 2:14:1 주상을 잘 감싸주고 있는 것을 확인할 수 있었다. 한편 DyF₃ 분말을 혼합한 소결자석(그림 5(c), (d))의 조직사진에서는, Nd-rich의 색상이 흰색과 회색으로 구분되는 것을 알 수 있었

Fig. 5. SEM-BSE images (left: low magnification, right: high magnification) of sintered magnets (a) before mixing, and after mixing with (b) Cu, (c) DyF₃, and (d) Cu and DyF₃ powder.

는데, WDS로 성분을 분석한 결과 크기와 이면각이 상대적으로 작은 흰색의 Nd-rich는 Cu 분말을 혼합한 경우 Nd-Cu-Co-O 상이며, Cu-free 경우 Nd-Co-O 상으로 분석되었고, 둥글고 크기가 큰 회색의 Nd-rich 상은 DyF₃ 분말을 첨가할 때 생성되는 것으로 알려진 Nd-O-F 상으로 확인되었다[8-10]. DyF₃ 분말이 혼합되지 않은 소결자석(그림 5(a), (b))의 Nd-rich는 흰색의 Nd-Co-O 상, 또는 Cu 분말이 혼합된 경우 Nd-Cu-Co-O 상과 상대적으로 산소가 많은 회색의 Nd-Dy-O 상으로 존재하며, 이것으로부터 Nd-O-F 상은 DyF₃ 분말의 혼합에 의하여 Nd-Dy-O 상이 변태하면서 형성된 것으로 판단된다. 따라서 Nd-Dy-O로 이루어져 있던 상이 F에 의해 Nd-O-F 상으로 변하면서 DyF₃이 2:14:1 주상 내부로 치환됐을 것으로 예상되며, 이로 인해 보자력이 더욱 증가한 것으로 판단된다.

Cu 분말과 DyF₃ 분말의 첨가에 따른 계면과 2:14:1 주상 내부의 변화를 관찰하기 위하여 선 분석을 실시한 결과를 그림 6에 나타내었다. Cu-free 소결체(그림 6(a))에서

Fig. 6. WDS composition profiles along the dotted line for sintered magnets (a) before mixing and after mixing with (b) Cu, (c) DyF₃, and (d) Cu and DyF₃ powder.

는 Nd-rich 계면 부위의 Nd peak이 불균일하게 나타나 계면에서의 Nd-rich 상 분포가 균일하지 않음을 알 수 있었다. 그러나 Cu 분말만 혼합된 소결자석의 경우(그림 6(b)), Nd-rich 계면에 Cu가 존재하였으며 Nd-rich 계면상이 균일하게 2:14:1 주상을 감싸주고 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 주상 내부에서는 Cu peak의 강도가 매우 낮아 Cu가 2:14:1 주상의 내부로 치환되어 들어가지는 않는 것을 확인할 수 있었으며, 이로 인하여 잔류자속밀도의 변화가 미미하였던 것으로 생각된다. 반면에 DyF₃ 분포는 2:14:1 주상의 내부에서 큰 변화가 없는 양상을 보여주고 있

는데, 이는 모합금 제조를 위한 용해단계에서부터 DyF₃를 첨가하여 자석내부에 고르게 분포하고 있기 때문인 것으로 판단된다. DyF₃ 분말이 혼합된 소결자석의 경우(그림 6(c), (d)) 주상의 내부보다 계면 주위에서 DyF₃의 농도가 더 높게 나타나는 것으로 보아 DyF₃에서 분해된 DyF₃가 2:14:1 결정립의 외곽에만 확산되어 들어가면서 일부 core-shell type 구조를 형성하고 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

Nd-Fe-B 소결자석 제조시 자성분말에 Cu를 분말 상태로 혼합 첨가하여도 계면특성 개선에 의한 보자력 향상에 크게 기여함을 확인하였으며, 0.2 wt% Cu 분말을 혼합하였을 때 잔류자속밀도의 감소없이 보자력이 약 10 kOe 정도 증가하였다. 2 wt%의 DyF₃ 분말을 자성분말과 혼합하였을 때는 2:14:1 주상의 이방성자장 증가에 기인하여 4~5 kOe의 보자력이 향상되었다. 그러나 2:14:1 주상 내로 치환되어 들어간 DyF₃와 Fe 사이의 반강자성 결합에 의해 잔류자속밀도가 감소하였으며, Nd-rich 상에서도 새로운 Nd-O-F 상이 형성됨을 확인하였다. 따라서 소량의 Cu 분말 첨가에 의한 미세구조의 개선이 DyF₃의 첨가에 의한 이방성자장의 증가보다 보자력 향상에 더욱 결정적인 영향을 미침을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 에너지자원 융합기술사업의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] K. H. J. Buschow: J. Mater. Sci. Rep., **1** (1986) 1.
- [2] J. F. Herbst and J. J. Croat: J. Magn. Magn. Mater., **100** (1991) 57.
- [3] B. M. Ma, K. S. V. L. and Narasimhan: IEEE Trans. Magn., **22** (1986) 916.
- [4] T. S. Jang: Trends in Metals & Materials Engineering, **23** (2010) 24 (Korean).
- [5] K. Hirota, H. Nakamura, T. Minowa and M. Honshima: IEEE Trans. Magn., **42** (2006) 2909.
- [6] M. Komuro, Y. Satsu and H. Suzuki: IEEE Trans. Magn., **46** (2010) 3831.
- [7] T. Hidaka, C. Ishizaka and M. Hosako: in Proc. 21th Int. Workshop Rare-Earth magnets and Their Applications, (2010) 100.
- [8] H. Nakamura, K. Hirota, M. Shimao, T. Minowa and M. Honshima: IEEE Trans. Magn., **41** (2005) 3844.
- [9] S. E. Park, T. H. Kim, S. R. Lee, D. H. Kim, S. Namkung

- and T. S. Jang: IEEE Trans. Magn., **47** (2011) 3259.
- [10] S. Namkung, M. W. Lee, I. S. Cho, Y. D. Park, T. H. Lim, S. R. Lee and T. S. Jang: J. Kor. Powder Metall. Inst., **18** (2010) 359 (*Korean*).
- [11] W. F. Li, T. Ohkubo, T. Akiya, H. Kato and K. Hono: J. Mater. Res., **24** (2009) 413.
- [12] R. S. Mottram, A. J. Williams and I. R. Harris: J. Magn. Magn. Mater., **234** (2001) 80.
- [13] F. Vial, F. Joly, E. Nevalainen, M. Sagawa, K. Hiraga and K. T. Park: J. Magn. Magn. Mater., **242** (2002) 1329.
- [14] H. Sepehri-Amin, T. Ohkubo, T. Shima and K. Hono: Acta Mater., **60** (2012) 819.
- [15] K. G. Knoch, A. Kianvash and I. R. Harris: J. Alloys Comp., **183** (1992) 54.
- [16] M. Velicescu, W. Fernengel, W. Rodewald, P. Schrey and B. Wall: J. Magn. Magn. Mater., **158** (1996) 47.
- [17] O. M. Ragg and I. R. Harris: J. Alloys Comp., **256** (1997) 252.
- [18] G. Yan, A. J. Williams, J. P. G. Farr and I. R. Harris: J. Alloys Comp., **292** (1999) 266.
- [19] C. S. Barret and T. B. Massalski: Structure of Metals: Crystallographic Methods, Principles and Data, 3rd (Ed.), McGraw Hill, New York, (1966) 205.
- [20] S. Namkung, M. W. Lee, S. J. Han and T. S. Jang: J. Kor. Powder Metall. Inst., **19** (2012) 1 (*Korean*).