

Nd-Fe-B 소결자석의 표면에칭 조건에 따른 DyH₂ 코팅층의 입계확산 향상에 관한 연구

공주영^{1*}, 김태훈¹, 이성래¹, 김효준², 이민우³, 장태석³

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

²자화전자 R&D 센터, 충청북도 청원군 자화전자, 363-922

³선문대학교 신소재 공학과, 충남 아산시 탕정면 선문대학교, 336-708

1. 서론

Dy의 함량을 최소화 시키면서 Nd-Fe-B 소결자석의 자기적 특성을 효과적으로 향상시키기 위한 방법으로 우수한 (Nd,Dy)₂Fe₁₄B ; core-shell 구조를 형성시켜야 한다 [1]. 이를 위한 효과적인 방법으로 DyH₂ 화합물을 이용한 입계확산공정이 있다 [2]. 하지만, 자석의 두께가 증가함에 따라 Dy 확산 깊이는 제한된다 [3]. 따라서, 자석 두께 증가에 따른 Dy 확산을 향상시킬 수 있는 공정이 필요하다. 표면 에칭 공정은 Nd-Fe-B 소결자석 표면에 존재하는 산화물 및 이물질을 최소화시키고 DyH₂ 코팅층과 의 입계흡착을 증가시킴으로써 자석내부로의 Dy 입계 확산효과를 극대화 시킬 수 있다. [4]. 본 연구에서는, 입계 확산 공정을 위한 Nd-Fe-B 소결자석의 표면 상태 최적화를 위해서, 다양한 에칭조건을 실시한 후, DyH₂ 화합물을 사용하여 입계확산공정을 실시하였다. 특히, 최적의 에칭 조건에 따른 Dy 입계 확산 거동과 확산 깊이를 관찰하였으며, 자기적 특성과의 상관관계를 규명하였다.

2. 실험방법

조성이 Nd_{32.0}Fe_{bal}B_{1.0}M_{2.4}(wt.%, M=Cu, Al, Co, and Nb)인 분말을 준비하여 자장성형 후 1060°C에서 4시간 동안 소결하였다. 10×10×5 mm³크기로 가공한 소결자석을 KOH 용액을 이용하여 탈지처리 하였다. 이후에 1, 2, 3 wt.%의 HNO₃ 용액을 이용하여 자석의 표면을 에칭 하였다. 에칭 시간은 10~60초로 달리 하였다. 각각의 표면 처리된 시편을 DyH₂ 용액에 담근 후, 진공 분위기에서 ultrasonic을 이용하여 자석표면에 균질하게 코팅되도록 유도하였다. Dy의 확산을 위한 1차 열처리 900°C에서 2시간, 미세구조 개선을 위해 2차 열처리를 500°C에서 2시간 동안 진행하였다. 자기적 특성과 미세구조 분석은 BH loop tracer (Permagraph C-300, Magnet-Physik), SEM (Hitachi S-4300), EPMA, Line profile (JXA-8500F), HRTEM (FEI Tecnai F20) 을 이용하여 미세구조 변화 및 자기적 특성 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1 은 DyH₂ 화합물을 이용한 입계확산 공정에서 최적의 에칭공정 유/무 에 따른 Nd-Fe-B 자석 표면부분(~10μm)의 미세구조 및 Dy 확산 거동을 나타내는 SEM 및 EDS line-profile 이미지이다. 에칭공정을 실시하지 않은 자석 표면 상태에서 DyH₂ 화합물을 입계 확산 시킨 시편의 (Nd,Dy)₂Fe₁₄B 구조를 나타내며 (a), shell 부분의 Dy 두께는 약 0.5 ~ 2 μm 을 나타낸다 (b). 이와 대조적으로, HNO₃ 1 wt.% 50초 에칭공정 후 입계확산 공정을 실시한 시편의 Dy 확산거동은 상대적으로 core-shell 외곽부분에 존재하고 있으며 (c), 그 두께는 약 0.2 ~ 1 μm 의 거동을 보인다 (d). 표면 에칭처리하지 않은 시편에서 Dy 의 거동은 입계 확산 보다는 Nd₂Fe₁₄B 입내로의 확산이 발생하였으며, Dy와 Fe의 anti-ferromagnetic 성질로 인하여 잔류자화 값은 약 0.6 % 감소하였다. 특히, EPMA Dy mapping 이미지를 토대로, 자석 표면에 응집된 Dy 거동으로 인하여 자석 내부로의 Dy 확산 표면으로부터 약 350 μm 까지 확산되었다. 반면에, 최적의 에칭조건 ; HNO₃ 1 wt.% 50초 실시 후 DyH₂

입계 확산시킨 시편은 입계로의 Dy 의 입계확산을 도모하고, 표면부분의 응집된 Dy shell 부분을 감소시킴에 따라 자석 내부로의 Dy 확산 깊이가 약 450 μm 로 향상되었으며, 표면처리하지 않은 시편과 비교하면 약 26.6 % 증가하였다. 이러한 이유는, 효과적인 표면 에칭 공정으로 인하여 자석표면의 산소함량을 7.97 \rightarrow 1.63 wt.% 로 감소시켰으며, 입계로의 균질한 에칭으로 인하여 Dy의 입계확산을 도와주는 역할을 하였기 때문이다. 따라서, 최적의 자석표면 상태에서 입계확산공정을 실시하였을 때, Dy의 확산거동 향상으로 인하여 보자력은 약 4.6 % 증가하였다.

4. 결론

입계확산 공정 효과의 극대화를 위해서, 에칭 용액의 농도와 유지시간 변화에 따른 자석 내부로의 Dy 확산 깊이 및 자기적 특성의 변화를 관찰 하였다. 최적의 에칭 조건은 1 wt.% HNO_3 50초 이며, 자석 표면의 산소 함량을 효과적으로 감소시켰다 (7.69 \rightarrow 1.36 wt.%). 더불어, 자석 표면부분 ($\sim 10\mu\text{m}$)의 $(\text{Nd,Dy})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; core-shell 의 Dy 두께를 약 50 % 감소시킴으로 소모되는 Dy 함량을 최소화 하였다. 따라서, Dy 입계확산을 도모함으로써 자석 표면으로부터 약 450 μm 까지 확산되었으며, 표면처리하지 않은 시편과 비교하였을 때, 약 28.6 % 증가폭을 나타내었다. 최적의 조건 하에서 표면 에칭을 하고 입계확산 처리 함으로써 Nd-Fe-B 소결 자석의 보자력을 4.6 % 증가 시켰다.

5. 참고문헌

- [1] M. Sagawa, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura, and Y. Matsuura, Jpn. J. Appl. Phys., 26, 785-800 (1987).
- [2] B. Kyoung-Hoone, K. Tae-Hoon, L. Seong-Rae, NK. Seok, and J. Tae-Suk, IEEE. Tran. Magn., 49, 3251 (2013).
- [3] N. Oono, M. Sagawa, R. Kasada, H. Matsui, A. Kimura, J. Magn., 323, 297-300 (2011).
- [4] H. Nagata, T. Nomura, T. Minowa, United States Patent : 7,985,303 B2 (2011).
- [5] S. Hirosawa, K. Tokuhara and M. Sagawa, Jpn. J. Appl. Phys., 26, L1359-1361 (1987)

6. 감사의 글

본 연구는 2012년도 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업 (2011-0007200)과 지식경제부 지원의 기술 혁신사업(No.10043780)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

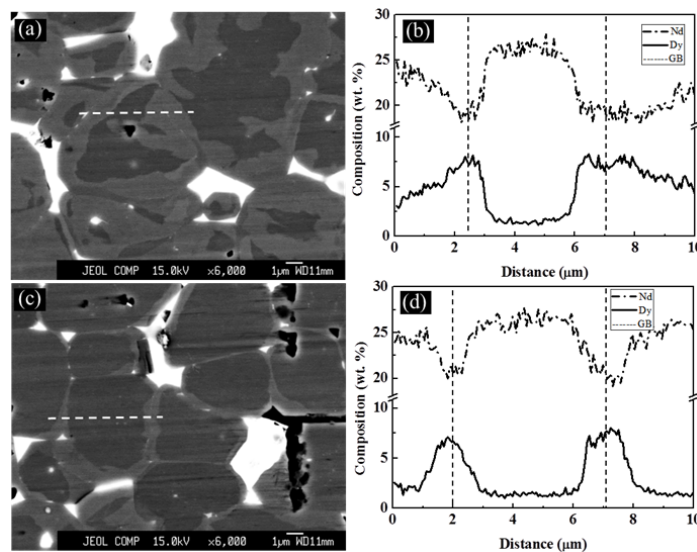


Fig. 1(a) DyH₂ 입계확산공정 후 미세구조 및 (b) line profile. (c) HNO₃ 1wt.% 50초 및 DyH₂ 입계확산 공정 후 미세구조 및 (d) line profile.