

수소반응속도 제어에 의한 Nd-Fe-B-Ga-Nb 합금의 미세조직 이방화율 향상에 관한 연구

이상협 · 김동환 · 유지훈* · 이동원 · 김병기
한국기계연구원 부설 재료연구소

Improvement of Microstructural Anisotropy of Nd-Fe-B-Ga-Nb Alloy by the Control of Hydrogen Reaction

S. H. Lee, D. H. Kim, J. H. Yu*, D. W. Lee, and B. K. Kim

Korea Institute of Materials Science, Changwon, 641-010, Korea

(Received January 7, 2010; Revised January 25, 2010; Accepted February 2, 2010)

Abstract HDDR treated anisotropic Nd-Fe-B powders have been widely used for the sheet motors and the sun-roof motors of hybrid or electric vehicles, due to their excellent magnetic properties. Microstructural alignment of HDDR treated powders are mostly depending on the hydrogen reaction in disproportionation step, so the specific method to control hydrogenation reaction is required for improving magnetic properties. In disproportionation step, hydrogenation pressure and reaction time were controlled in the range of 0.15~1.0 atm for 15~180 min in order to control the microstructural alignment of Nd₂Fe₁₄B phase and, at the same time, to improve remanence of HDDR treated magnet powders. In this study, we could obtain a well aligned anisotropic Nd-Fe-B-Ga-Nb alloy powder having high remanence of 12 kG by reducing hydrogen pressure down to 0.3 atm in disproportionation step.

Keywords : HDDR, Disproportionation, Magnetic anisotropy, Remanence, Corecivity

1. 서 론

최근 에너지저장 및 환경친화형 녹색성장산업이 새로운 이슈로 급부상 하면서 자동차산업에서는 화석 원료를 사용하는 내연기관을 모터와 병행하여 사용하는 하이브리드차 혹은 환경친화형 에너지원인 수소 등을 대체에너지로 활용하여 전기를 발생시키고 모터를 구동하는 연료전지차에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이들 환경친화형 자동차들은 전기에너지를 이용하여 구동되기 때문에 영구자석형 모터 및 발전기가 필연적으로 채용되고 있고, 자성소재 측면에서는 에너지 효율을 더욱 향상시키기 위하여 보다 우수한 경자기 성능을 나타내는 희토류 영구자석에 대한 기술수요가 증가하는 추세이다[1]. 또한, 이들 구동용 모터 이외에도 각종 전장모터 성능을 개선하

여 자동차의 경량화/소형화를 실현하려는 연구가 활발히 진행되고 있는데, 일본의 아이씨스틸에 의하면 기존에 사용되는 페라이트 소결자석을 Nd계 이방성 본드자석으로 대체하여 모터 무게를 약 50% 이상 감량하여 자동차의 연비를 개선한 연구사례가 보고되고 있다[2, 3].

고성능 이방성 본드자석의 주 원재료로 사용되는 Nd-Fe-B계 이방성 분말은 일반적으로 HDDR공법에 의해 제조되고 있다. HDDR(Hydrogenation-Disproportionation-Desorption-Recombination)공법은 수소화(Hydrogenation), 상분해(Disproportionation), 수소방출(Desorption) 및 재결합(Recombination)의 4단계의 수소흡수/방출반응이 반복적으로 진행되면서 분말 내부에 일축 배향된 미세결정립을 형성시킴으로써 경자기특성을 향상시키는 방법이다[4,5]. HDDR 반응에

*Corresponding Author : [Tel : +82-55-280-3576; E-mail : jhyu01@kims.re.kr]

서는 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + (2+\delta)\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NdH}_{2+\delta} + \alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B} + \Delta\text{H}$ 와 같은 고상-고상 간의 상분해 혹은 재결합과정을 거치게 되는데, 이때 각각의 상변화 과정에 의해 최종적으로 얻어지는 미세결정립의 결정학적 이방화율과 결정립도는 주로 수소반응속도에 의해 결정되는 것으로 보고 되고 있다[6]. 본 연구에서는 고가의 Co 원소를 함유하지 않는 Nd-Fe-Ga-Nb-B 조성 합금을 이용하여 이방성 본드자석용 분말을 제조함에 있어 상분해 과정시 수소압력 및 반응시간을 제어함으로써 HDDR 처리된 분말의 미세조직 이방화율 및 자기특성과의 상관관계에 대한 연구를 진행하였다.

2. 실험방법

$\text{Nd}_{12.5}\text{B}_{6.4}\text{Ga}_{0.3}\text{Nb}_{0.2}\text{Fe}_{\text{bal}}$ 조성의 모합금은 알곤 분위기에서 유도기열방식에 의하여 용해된 후, 칠금형주조(chill mold cast)에 의해 합금 잉곳(ingot)(Less Commen Metals Ltd/영국)로 제작되었다. 주조시 형성된 $\alpha\text{-Fe}$ 를 제거하기 위하여 1000°C 에서 24시간 동안 균질화처리를 진행하였으며, 균질화처리 후 냉각구간에서는 $\alpha\text{-Fe}$ 재편석을 억제하기 위하여 900°C

까지 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 냉각속도로 서서히 냉각한 후, 그 이후 상온까지는 로냉으로 냉각하였다. 균질화처리가 완료된 잉곳은 조분쇄 하여 $0.5\sim 2.35\text{ mm}$ 크기의 분말로 제조 하였다.

본 연구에서 실시한 HDDR 반응의 온도 및 압력 프로파일은 그림 1과 같다. 조분쇄된 분말을 진공튜브브로에 장입하고 $2\times 10^{-5}\text{ torr}$ 까지 진공배기한 후, 아르곤을 1.0 atm 까지 채운 상태에서 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 승온속도로 $750\sim 830^\circ\text{C}$ 범위까지 온도를 상승시켰다. 수소화 및 상분해 반응은 아르곤가스를 수소가스로 점차 치환하면서 실시하였는데, 이때 수소분압 및 아르곤 분압은 $0.15\sim 1.0\text{ atm}$ 및 $0.85\sim 1.0\text{ atm}$ 범위로 제어하면서 각각의 반응조건에서 혼합가스의 총 압력은 1 atm 이 유지되도록 하였다. 또한, 각각의 상분해 수소압력조건에서 반응시간을 $15\sim 180\text{ min}$ 범위로 변화시키면서 반응시간에 대한 미세조직 및 자기특성의 변화를 조사하였다. 상기 조건으로 상분해 반응이 완료된 후, 진공튜브브로의 혼합가스 압력을 0.1 atm 까지 진공배기 하여 5 min 동안 유지하고, 다시 $2\times 10^{-5}\text{ torr}$ 까지 진공배기 하여 수소방출 및 재결합과정을 완료하였다.

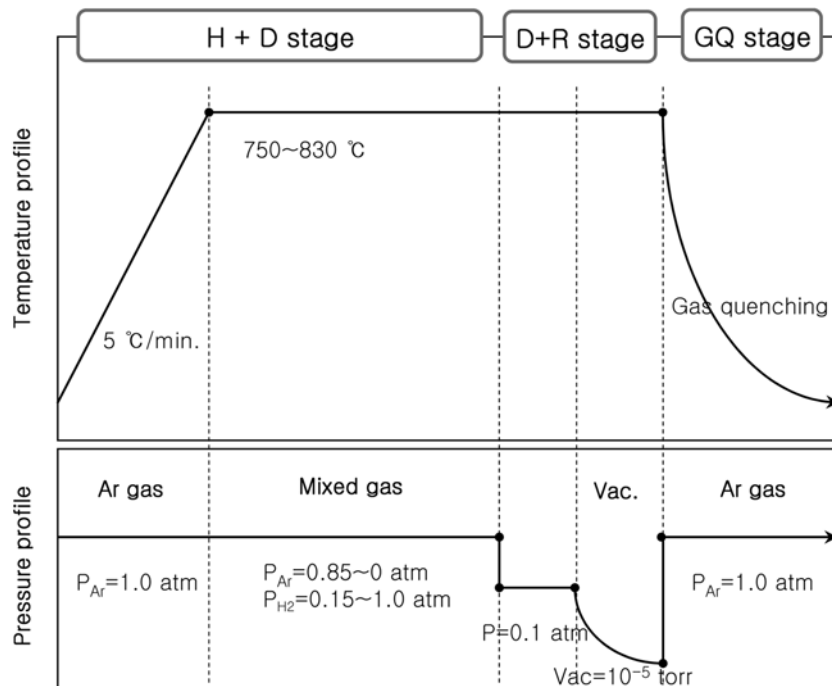


Fig. 1. Profile of pressure and temperature of the HDDR treatment.

HDDR 반응에서의 수소화 및 상분해 반응온도를 확인하기 위하여 DTA(differential thermal analysis)와 TPA(temperature pressure analysis)를 이용하였다. 또한, 수소압력 및 반응시간을 변경하여 상분해 처리하고 수소방출 및 재결합과정을 완료한 HDDR 분말은 핸드밀에 의해 53~150 μm 크기의 분말로 제작한 후 1.2 T 정렬자장으로 분말을 배향하고 VSM(vibrating sample magnetometer)을 이용하여 정렬자장에 평행한 방향으로 M-H 곡선을 측정하여 자기특성을 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

HDDR 공법은 Nd-Fe-B계 합금을 상온~300°C에서 수소분위기를 유지함으로써 주상인 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상이 수소를 흡수하여 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ 상을 형성(Hydrogenation)하도록 유도하고, 다시 동일한 수소분위기에서 600~900°C로 합금을 가열하여 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B} + \text{NdH}_x$ 으로 상분해(Disproportionation) 시킨 후, 10^{-1} torr 이하 진공 중 수소제거에 의한 $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B} + \text{NdH}_x \rightarrow \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 재결합(Desorption and Recombination) 과정을 거치면서 합금 내부에 수십~수백 nm 크기의 미세한 결정립을 형성시키는 방법이다[7]. 본 실험에서는 우선 사용된 $\text{Nd}_{12.5}\text{B}_{6.4}\text{Ga}_{0.3}\text{Nb}_{0.2}\text{Fe}_{\text{bal}}$ 조성 합금의 수소화 및 상분해 반응온도를 확인하기 위하여 0.4~2.0 atm 수소분위기에서 800°C까지 5°C/min 속도로 온도를 상승시키면서 DTA 및 TPA를 동시에 측정해본 결과, 170~270°C 및 735~780°C 범위에서 두 번의 흡열반응이 일어났는데 이들 반응은 합금이 수소를 흡수하면서 수소압력이 감소하는 반응임을 알 수 있었다. 상기 두 수소흡수 반응에서 어떠한 상들이 얻어지는가를 확인하기 위하여 합금을 수소압력=1 atm에서 300°C 및 790°C 온도에서 수소반응을 시킨 후 XRD를 이용하여 상분석을 실시한 결과, 170~270°C 반응온도에서는 주상인 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상이 수소를 흡수하면서 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ 가 형성되고, 735~780°C에서는 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ 상이 수소를 더욱 흡수하면서 $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B} + \text{NdH}_x$ 으로 상분해 됨을 확인하였다[8]. 또한, 수소압력 변화에 따른 상분해 거동을 보다 상세하게 조사하기 위하여 합금을 810°C까지 가열한 후, 수소를 32.7 min/0.1 atm의 가압속도로 증가시키면서 상분해(수소흡수) 반응을 검토하였으며, 그

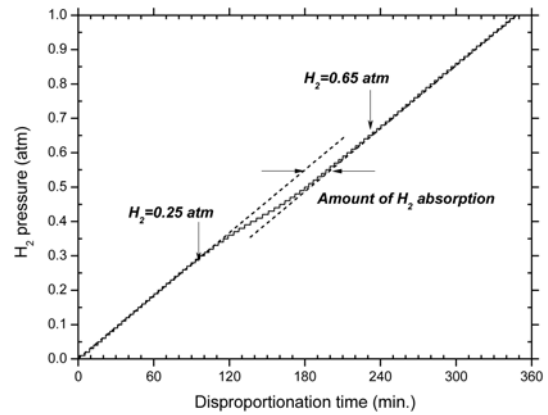


Fig. 2. Change of hydrogen pressure on disproportionation reaction.

결과는 그림 2와 같다. 그림에서 보는 바와 같이 0~0.25 atm까지 수소압력 범위에서는 수소흡수 반응이 일어나지 않았으며, 그 이상 수소를 주입하게 되면 수소압력은 초기 직선적인 가압속도에서 벗어나 가압속도가 감소하는 것을 확인할 수 있는데 이는 상분해가 진행되기 시작하면서 합금에 점차 수소가 흡수됨에 기인하는 것이다. 또한, 수소압력=0.65 atm 이상의 범위에서는 수소반응이 종료 되어 더 이상 수소가 흡수되지 않기 때문에 수소압력 변화는 초기와 동일한 가압속도로 증가하고 있고, 각각의 접선간의 간격(수소압력차)은 상분해 과정에서 합금이 수소를 흡수한 총량을 의미한다. 따라서, 이와 같이 $\text{Nd}_{12.5}\text{B}_{6.4}\text{Ga}_{0.3}\text{Nb}_{0.2}\text{Fe}_{\text{bal}}$ 조성 합금이 수소흡수에 상분해가 진행되기 위해서는 0.25 atm 이상 수소압력이 요구됨 알 수 있었다.

그림 2에서 얻어진 실험결과를 토대로 하여 수소압력 0.3 및 1.0 atm 조건으로 750~830°C 온도구간에서 상분해 반응을 실시한 HDDR 분말에 대하여 각각 수소압력에서 상분해 온도변화에 따른 자기특성을 조사한 결과, 수소분압 변화에 무관하게 상분해 온도 810°C에서 가장 높은 보자력이 얻어졌다. 또한, 상분해 온도=810°C에서 수소분압 및 유지시간을 각각 0.15~1.0 atm 및 15~180 min 범위로 변화시키면서 HDDR 처리를 한 후, 자기특성을 조사한 결과는 그림 3 및 4와 같다. 그림 3에서 보는 바와 같이 수소압력=1 atm 조건에서는 약 15 min 반응시간으로도 상분해 반응이 충분히 완료되어 우수한 보자력이 얻어졌으며 75 min까지 반응시간을 증가시켜도 보

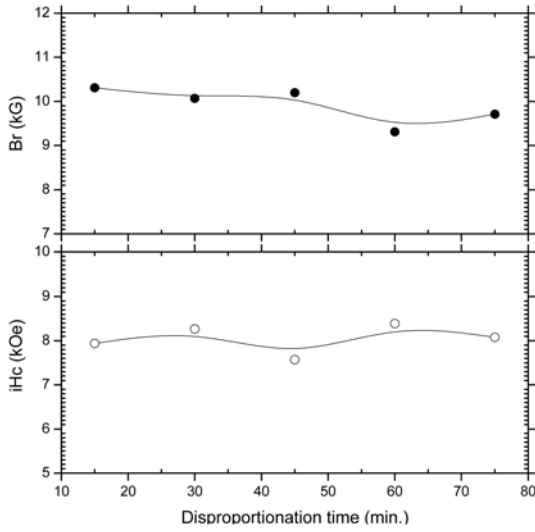


Fig. 3. Variation of magnetic properties depending on disproportionation time ($P_{H_2} = 1.0$ atm).

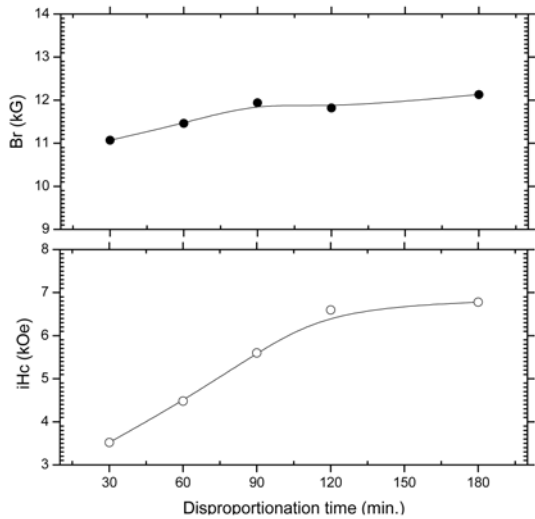


Fig. 4. Variation of magnetic properties depending on disproportionation time ($P_{H_2} = 0.3$ atm).

자력이 거의 변화하지 않는 것으로 관찰되었으나, 이와 같은 수소압력에서 상분해 시킨 HDDR 분말은 대부분 등방성 미세구조가 형성됨에 따라 약 8 kG의 낮은 잔류자속밀도가 얻어졌다. 그림 4와 같이 수소분압=0.3 atm 조건에서는 충분한 보자력이 얻어지기 까지 180 min 이상 상대적으로 긴 반응시간이 요구되는 것을 확인하였고 상분해 반응시간=180 min 조건에서 HDDR 처리된 분말은 12.0 kG의 높은 잔

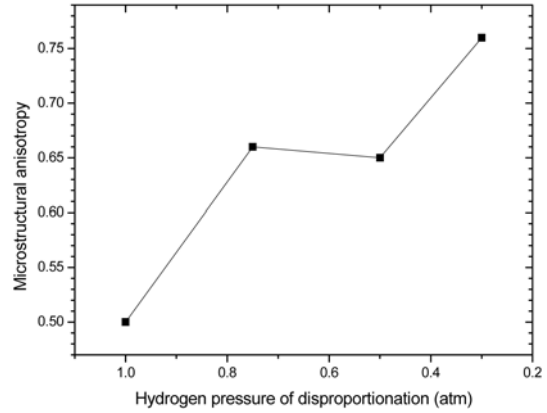


Fig. 5. The ratio of microstructural anisotropy depending on hydrogen pressure of disproportionation.

류자속밀도가 얻어 졌는데, 이는 수소압력을 0.3 atm까지 감소시킴에 따라 상분해 반응속도가 감소하여 재결합된 분말의 미세조직 이방화율이 향상된 것에 기인한 것으로 판단된다. 미세조직 이방화율은 분말을 자장 중에 배향하고 자장방향(∥) 및 직각방향(⊥)으로 자기적 특성을 VSM을 이용하여 측정된 후, 각각의 자기이력곡선에서 얻어진 잔류자속밀도 (Br)를 비교하여 구하였다.

$$\text{미세조직 이방화율} = \frac{Br(\parallel)}{Br(\parallel) + Br(\perp)}$$

위의 계산식에 의해 얻어진 결과는 그림 5를 통해 나타내었으며, 수소분압=1 atm의 경우, 자장정렬 및 직각방향 잔류자속밀도가 동일한 값을 갖게 되어 이방화율=0.5인 완전 등방성 미세구조가 형성되었고, 수소분압이 감소함에 따라 이방화율은 직선적으로 증가하여 수소분압=0.3 atm의 경우, 이방화율=0.76의 우수한 이방성 미세구조가 형성됨을 확인하였다.

그림 6은 수소압력 0.3 및 1.0 atm 조건에서 상분해 시 반응시간 변화 따른 상변화 과정을 조사한 XRD pattern 이다. 앞서 그림 3 및 4의 설명과정에서 언급한 바와 같이 수소압력이 낮아지면 $Nd_2Fe_{14}BH_x \rightarrow \alpha\text{-Fe} + Fe_2B + NdH_x$ 으로 상분해 되는데 요구되는 반응시간이 증가하여 수소압력=0.3 atm 경우 완전히 상분해 되기 위해서는 180 min 이상의 반응시간이 요구됨을 확인하였다. 반면에, 수소분압을 1.0→0.3 atm으로 감소시켜 각각 조건에서 완전히 반응이 종료될 때까지 상분해를 실시한 경우 보자력은 10.3→6.8 kOe으로 감소하였다.

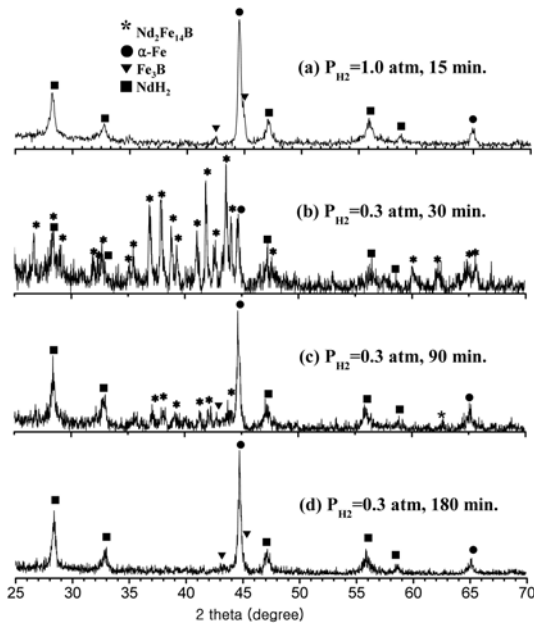


Fig. 6. XRD patterns of disproportionation treated powders.

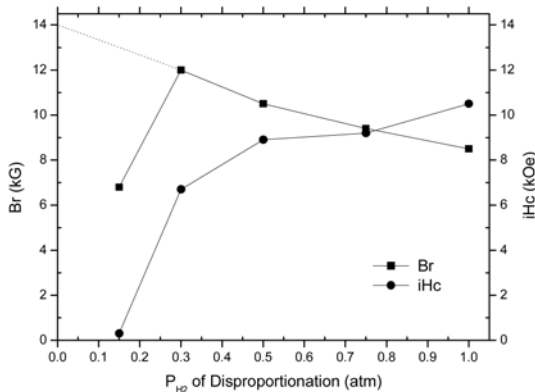


Fig. 7. Dependence of magnetic properties on hydrogen pressure of disproportionation.

그림 7 및 8은 810°C에서 수소분압 및 반응시간을 0.15~1.0 atm 및 15~180 min 범위로 변화시키면서 상분해를 실시할 때, 각각의 수소압력/반응시간에서 얻어진 최적의 자기특성 및 이들 최적의 자기특성이 얻어지는데 소요되는 반응시간의 변화를 보여주는 그림이다. 그림 6에서 보는 바와 같이 수소압력이 감소함에 따라 잔류자속밀도는 직선적으로 증가하여 수소압력=0.3 atm에서 최대를 이룬 후 급격히 감소하고 있는데, 이는 수소압력이 낮을수록 반응속

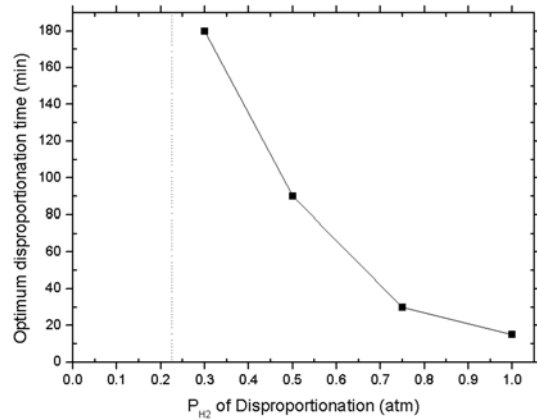


Fig. 8. Optimum disproportionation time on hydrogen pressure of disproportionation.

도가 감소하고 동시에 낮은 상분해 반응속도는 합금의 이방성 미세조직 형성에 효과적이라는 사실에 기인된 것으로 판단된다. 반면에 보자력은 상분해 수소압력이 감소함에 따라 점차 감소하는 경향을 보이고 있다. 더욱이, 수소압력=0.15 atm의 경우에는 5시간 이상의 반응시간을 유지하여도 0.3 kOe 이하의 낮은 보자력이 얻어지고 있다. FE-SEM(field emission scanning electron microscope)을 이용하여 이들 분말의 미세조직을 조사한 결과 수 μm 크기의 조대한 결정립이 다수 관찰되었는데, 이는 낮은 수소압력에 의해 상분해 반응이 일어나지 않아 HDDR 처리 후에도 초기 조대한 입자가 미반응 상태로 유지되면서 얻어진 것으로 판단된다. 결과적으로 완전한 상분해가 일어나기 위해서는 수소압력=0.3 atm 이상이 요구되고 있으며, 이와 같은 결과는 그림 2에서 얻어진 수소반응 실험결과와 일치함을 알 수 있다. 또한, 각각의 상분해 수소압력에서 최적의 자기특성이 얻어지기까지 요구되는 반응시간은 그림 8과 같이 수소압력이 감소함에 따라 지속적으로 증가하고 있다.

그림 7에서 살펴본 바와 같이 상분해 반응시 수소압력을 0.3 atm까지 감소시키면 미세결정의 이방화율을 충분히 향상시킬 수 있다는 인점이 있으나 보자력이 다소 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이와 같이 상분해 수소압력에 따른 자기특성의 거동을 이해하고 낮은 수소압력에서 보자력이 감소되는 문제를 해결하기 위하여 본 연구에서는 상분해 반응 초기 수소압력을 0.3 atm으로 유지한 후, 다시 수소압력을 1 atm까지 직선적으로 증가시키는 수소압력프로파일

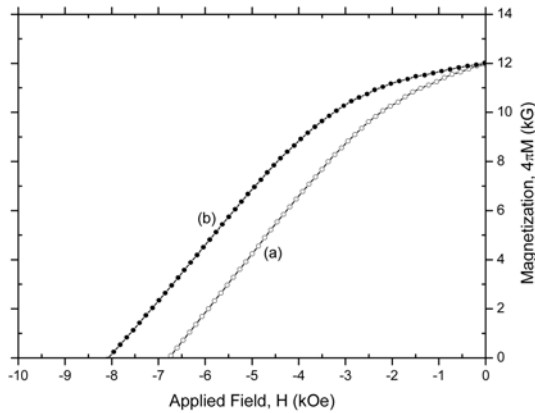


Fig. 9. Demagnetization curves of HDDR treated powders with (a) $P_{H_2} = 0.3$ atm and (b) $P_{H_2} = 0.3 \rightarrow 1.0$ atm.

을 고안하였다. 그림 8은 상분해 초기 수소압력을 0.3 atm으로 유지한 후 수소가스 Flow Rate = 40 sccm 속도로 수소를 1 atm까지 채우면서 상분해를 완료하고 HDDR 처리한 분말의 감자곡선이다. 그림에서 보는 바와 같이 수소압력을 40 sccm 속도로 서서히 증가시키면서 반응을 진행시키면 잔류자속밀도의 감소 없이 보자력을 6.8→8.1 kOe 까지 증가시킬 수 있었다.

4. 결 론

Nd-Fe-Ga-Nb-B조성 합금을 이용하여 HDDR반응에 의해 이방성 본드자석용 분말을 제조함에 있어 상분해 과정시 수소압력 및 반응시간을 제어함으로써 HDDR 처리된 분말의 미세조직 이방화율 및 자기특성과의 연관성에 관한 연구를 진행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수소흡수에 의한 상분해 반응이 일어나기 위해서는 0.25 atm 이상의 수소압력이 필요로 하며, 그 이상의 수소압력 조건에서 수소압력이 낮을수록 반

응속도가 감소하고 동시에 낮은 상분해 반응속도는 합금의 이방성 미세조직 형성에 효과적 이었다.

2. 810°C에서 수소분압 및 반응시간을 각각 0.3 atm 및 180 min의 조건으로 상분해 하여 HDDR 처리된 분말의 미세조직 이방화율, 잔류자속밀도 및 보자력은 각각 0.76, 12.0 kG 및 6.8 kOe가 얻어졌다.

3. 상분해 반응시 낮은 수소분압에서 잔류자속밀도의 감소 없이 보자력을 향상시키기 위해서는 수소압력을 0.3→1.0 atm으로 직선적으로 증가시키는 방법이 효과적이며 이때, 보자력은 6.8→8.1 kOe로 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] L. Yang: Proceeding of the 19th International Workshop on HPMA and their Application, (2006) 1.
- [2] Y. Honkura: Proceeding of the 18th International Workshop on HPMA and their Application, (2004) 559.
- [3] Y. Honkura: Proceeding of the 19th International Workshop on HPMA and their Application, (2006) 231.
- [4] I. R. Harris and P. J. McGuiness: J. of the Less-Common Metals, **172** (1991) 1273.
- [5] O. Gutfleisch, M. Verdier and I. R. Harris: J. of Alloys and Compounds, **196** (1993) L19.
- [6] A. Bollero, O. Gutfleisch and M. Kubis: J. of the Acta mater., **48** (2000) 4929.
- [7] Y. Kawashita, N. Waki, T. Tayu, T. Sugiyama, H. Ono, H. Koyama, H. Kanno and T. Uchida: J. of Magnetism and Magnetic Materials, **269** (2004) 293.
- [8] J. H. Yu, S. H. Lee and D. H. Kim: J. of Korean Powder Metallurgy Institute, **16**(4) (2009) 286.