

# DyF<sub>3</sub> paste 제조 및 이를 이용한 Nd-Fe-B 입계확산 자석의 특성 연구

전광원<sup>a</sup> · 차희령<sup>a,b</sup> · 이정구<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>한국기계연구원 부설 재료연구소 분말/세라믹 연구본부, <sup>b</sup>부산대학교 재료공학부

## Synthesis of DyF<sub>3</sub> paste and Magnetic Properties of GBDP-d Nd-Fe-B Magnets

Kwang-Won Jeon<sup>a</sup>, Hee-Ryoung Cha<sup>a,b</sup>, and Jung-Goo Lee<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Powder&Ceramics Division, Korea Institute of Materials Science, Changwon 51508, Korea

<sup>b</sup>School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

(Received October 18, 2016; Revised December 15, 2016; Accepted December 17, 2016)

**Abstract** Recently, the grain boundary diffusion process (GBDP), involving heavy rare-earth elements such as Dy and Tb, has been widely used to enhance the coercivity of Nd-Fe-B permanent magnets. For example, a Dy compound is coated onto the surface of Nd-Fe-B sintered magnets, and then the magnets are heat treated. Subsequently, Dy diffuses into the grain boundaries of Nd-Fe-B magnets, forming Dy-Fe-B or Nd-Dy-Fe-B. The dip-coating process is also used widely instead of the GBDP. However, it is quite hard to control the thickness uniformity using dip coating. In this study, first, a DyF<sub>3</sub> paste is fabricated using DyF<sub>3</sub> powder. Subsequently, the fabricated DyF<sub>3</sub> paste is homogeneously coated onto the surface of a Nd-Fe-B sintered magnet. The magnet is then subjected to GBDP to enhance its coercivity. The weight ratio of binder and DyF<sub>3</sub> powder is controlled, and we find that the coercivity enhances with decreasing binder content. In addition, the maximum coercivity is obtained with the paste containing 70 wt% of DyF<sub>3</sub> powder.

**Keywords:** Nd-Fe-B, DyF<sub>3</sub> paste, Grain boundary diffusion, Coercivity

### 1. 서 론

자성 재료는 기계적 에너지를 전기적 에너지로, 전기적 에너지를 기계적 에너지로 변환할 수 있는 유일한 소재로, 전동 모터, 발전기 등과 같은 에너지 변환 소재에 주로 사용되고 있다. 특히, 전동 모터와 발전기의 높은 효율을 위해서는 이에 사용되는 영구자석의 특성이 높아야 되기 때문에 최근에는 Nd-Fe-B 영구자석이 주로 사용되고 있다. 그러나 최근 하이브리드 자동차, 전기 자동차와 같은 친환경 자동차에 적용되는 구동 모터는 사용 온도가 150°C 이상으로 비교적 높아 다른 영구자석 소재에 비하여 상대적으로 낮은 큐리 온도와 높은 보자력 온도계수를 지니는 Nd-Fe-B 계 영구자석을 사용하기 힘들다는 단점이 있다[1-4]. 그로 인하여 고온에서 사용하기 위해서 Nd-Fe-B 영구자석에 이

방성 자계가 높은 Dy 또는 Tb과 같은 중희토류 원소(HRE)를 첨가하여 보자력(H<sub>c</sub>)을 향상시키는 방법이 주로 사용되고 있다[5]. 그러나 Dy와 같은 중희토류 원소는 Nd에 비하여 상대적으로 가격이 비싸고, 매장량이 한정되어 있어 중희토류 원소의 첨가량을 줄이거나, 사용하지 않으면서 보자력을 증가시키는 HRE-lean/free 영구자석에 관한 연구가 전 세계적으로 다양한 프로젝트를 통해서 활발히 진행 중이다[1-4].

Nd-Fe-B 계 영구자석 내 Dy의 함량을 줄이면서 보자력을 향상시키는 대표적인 공정이 입계확산 공정이다. 입계확산 공정은 Nd-Fe-B 자석의 입계로 Dy와 같은 중희토류를 확산시켜 Nd-Fe-B 자석 입계에 이방성 자계가 큰 Dy-Fe-B 또는 Nd-Dy-Fe-B 상을 형성하여 잔류자속밀도(B<sub>r</sub>)의 감소를 최소화하고 보자력을 향상시키는 공정이다. 이러

\*Corresponding Author: Jung-Goo Lee, TEL: +82-55-280-3606, FAX: +82-55-280-3289, E-mail: jglee36@kims.re.kr

한 입계확산 공정은 일반적으로 dip-coating 방법으로 진행되는데, 이는  $DyF_3$ ,  $DyH_3$ 와 같은 Dy계 염을 에탄올에 분산시켜 용액을 제조하고, Nd-Fe-B 소결 자석을 이 용액에 담갔다 꺼낸 후 건조시켜 Nd-Fe-B 자석을 Dy염으로 코팅하고 이를 고온 열처리를 통하여 Dy를 Nd-Fe-B 소결 자석의 입계로 확산시킴으로써 이루어진다[6]. 그러나 dip-coating 방법은 용액에 Nd-Fe-B 소결 자석을 담갔다 꺼내는 것이기 때문에 Nd-Fe-B 소결 자석에 원하는 두께만큼 균질하게 코팅하기 힘들고, 반복 공정을 통해 두께를 제어하려고 해도 Nd-Fe-B 소결 자석 표면에 코팅된 Dy 염이 에탄올에 의해 떨어져나가 두께 제어가 힘들다는 단점이 있다.

본 연구에서는 이러한 단점을 극복하기 위하여  $DyF_3$  분말을 이용하여 점도가 높은  $DyF_3$  paste를 제조하고, 제조된 paste를 Nd-Fe-B 소결 자석에 균질하게 도포하여 입계확산 공정을 통해 보자력을 향상시키고자 하였다. 이 때,  $DyF_3$  paste와 Nd-Fe-B 소결 자석의 접착되는 정도, paste에 첨가되는 binder의 함량,  $DyF_3$  분말의 함량 등을 조절하여 최적의 특성을 나타내는  $DyF_3$  paste를 제조하고자 하였다.

## 2. 실험방법

그림 1(a)는  $DyF_3$  paste를 이용하여 Nd-Fe-B 입계확산 자석을 제조하는 공정에 대한 개략도이며, 그림 1(b)는 본 연구에서 사용한 tape-casting 공정의 개략도이다.  $DyF_3$  paste를 제조하기 위하여 응집되어 있는  $DyF_3$ (Green Resource Co., Ltd., 99.5%) 분말을 유발을 이용하여 약 5분 동안 파쇄하였다. 또한 paste 제조를 위한 기본 용매로 에탄올을 사용하였으며, 에탄올에 binder로 사용된 ethyl cellulose를 3~10 wt%로 조절하여 용해시켜 기본 paste 용액을 제조하였다. 유발을 이용하여 파쇄한  $DyF_3$  분말을 이 기본 paste 용액과 질량비로  $DyF_3$ :용액=5:5, 6:4, 7:3으로 조절하여 혼합하였고, 이때 혼합은 공전믹서인 thinky mixer를 이용하여 진행하였다. 1,500 rpm에서 5분간 교반하고, 1,700 rpm에서 2분간 탈포를 진행하였고, 충분한 혼합을 위하여 교반과 탈포를 3회 반복하였다. 이렇게 제조된  $DyF_3$  paste는 Nd-Fe-B 소결 자석에 tape casting 기법으로 도포하였고, 충분한 확산을 위해 도포 두께는 100  $\mu\text{m}$ 로 하여 Nd-Fe-B 소결자석의 자화용이층에 수직한 면에 도포하였다. 본 연구에서는  $Nd_{21.8}Pr_{6.7}Dy_{1.4}Fe_{ba}B_{0.9}M$  (Co, Al, Cu, Ga, Nb)<sub>0.2</sub> 조성의 Nd-Fe-B 소결자석이 사용되었으며, 10% 미만의 나이탈 용액에서 약 30초간 담가 표면의 산화물을 제거하였고, 에탄올에서 수회 세척하여 잔류하고 있는 나이탈 용액을 제거하였다.  $DyF_3$  paste가 도포된 Nd-Fe-B 소결 자석은 입계확산 공정을 통하여 보

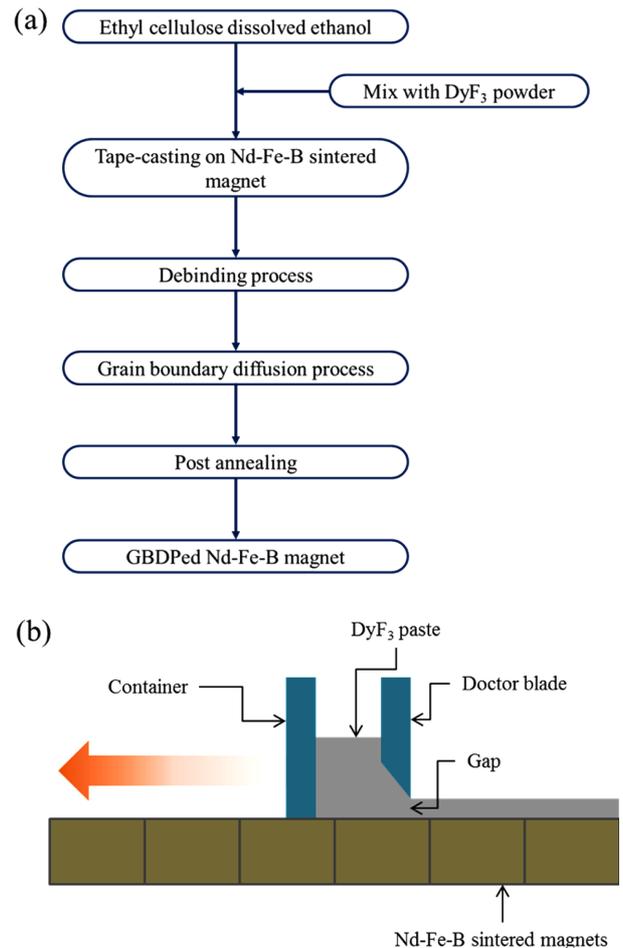


Fig. 1. (a) Flow chart of synthesis route for GBDPed Nd-Fe-B magnets and (b) schematic diagram for tape-casting process.

자력을 향상시키고자 하였으며, 입계확산 공정은 850°C에서 12시간 동안  $10^{-5}$  torr 진공 분위기에서 진행되었다. 입계확산된 Nd-Fe-B 자석은 500°C에서 2시간 동안 추가 열처리를 진행하여 내부 응력을 제거하고자 하였다. Ethyl cellulose의 탈지 온도는 Thermo Gravimetric Analyzer(TGA)를 이용하여 분석하였고, 입계확산 전후의 Nd-Fe-B 자석의 자성특성은 B-H tracer를 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용된  $DyF_3$  분말은 그림 2(a)에서 확인할 수 있듯이 1  $\mu\text{m}$  내외의 크기를 지니는  $DyF_3$ 가 응집되어 수십  $\mu\text{m}$  크기의 형태로 존재한다.  $DyF_3$  분말의 크기가 크면 Nd-Fe-B 소결 자석과 고르게 접합하기 어려워 Nd-Fe-B 소결 자석과 접합하는 면적이 감소하여 Dy 확산 효과가 감소하기 때문에 분말의 크기를 균질하고 미세하게 하고자 유발을 이용하여 약 5분 동안 파쇄하였다. 유발을

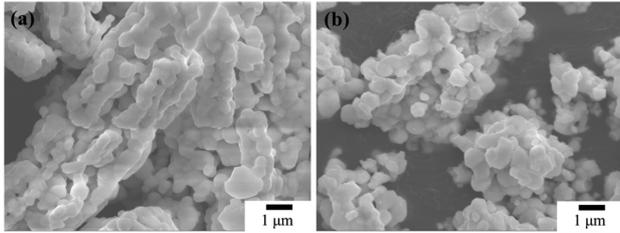


Fig. 2. SEM images of (a) DyF<sub>3</sub> powder and (b) grinded DyF<sub>3</sub> powder by mortar.

이용하여 파쇄한 분말의 형상을 그림 2(b)에 나타내었다. 그림 2(b)에서 확인할 수 있듯이, 유발을 이용하여 파쇄한 DyF<sub>3</sub> 분말은 약 10 μm 이내의 크기로 초기 분말에 비하여 크기가 감소하였다. 따라서, 파쇄된 분말을 이용한 paste는 파쇄되지 않고 응집된 DyF<sub>3</sub> 분말을 이용한 paste에 비하여 고르게 도포가 가능하고, 상대적으로 보자력 향상 효과가 우수할 것이라 예측할 수 있다.

그림 3은 ethyl cellulose의 온도에 따른 질량 변화를 나타낸 그래프이다. 일반 대기 중에서 900°C까지 분당 5°C로 승온하여 분석하였다. 본 실험에서 사용된 ethyl cellulose는 그림 3에서 확인할 수 있듯이 400°C 이하의 온도에서 대부분이 제거되며, 500°C 이상의 온도에서 잔류하고 있는 ethyl cellulose가 모두 제거 되는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통하여 본 연구에서 진행되는 입계확산 공정 온도인 850°C에서는 ethyl cellulose 없이 DyF<sub>3</sub>만으로 입계확산이 진행된다고 예측할 수 있다.

그림 4는 100 μm 두께의 DyF<sub>3</sub> 후막을 먼저 제조하고 이를 Nd-Fe-B 소결 자석의 양면에 위치시켜 입계확산 및 후열처리를 진행한 시편의 자성 특성 측정 결과이다. 그림에서 확인할 수 있듯이 그림 4(a)의 초기 Nd-Fe-B 소결 자

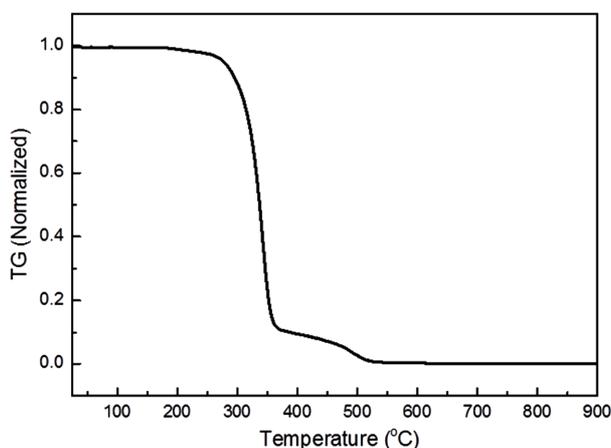


Fig. 3. Weight-temperature curve of ethyl cellulose under the air atmosphere. (room temperature~900°C, 5°C/min)

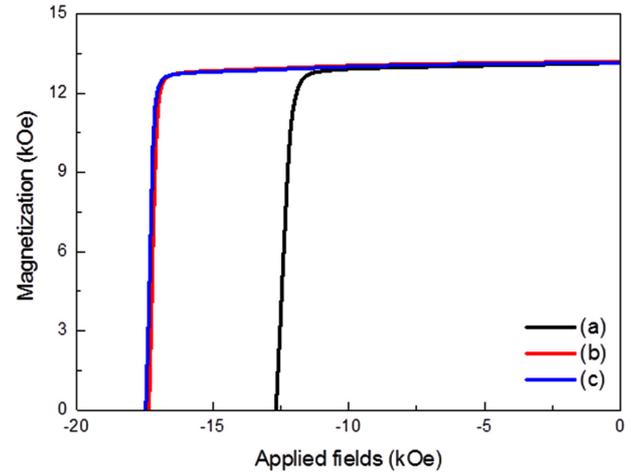
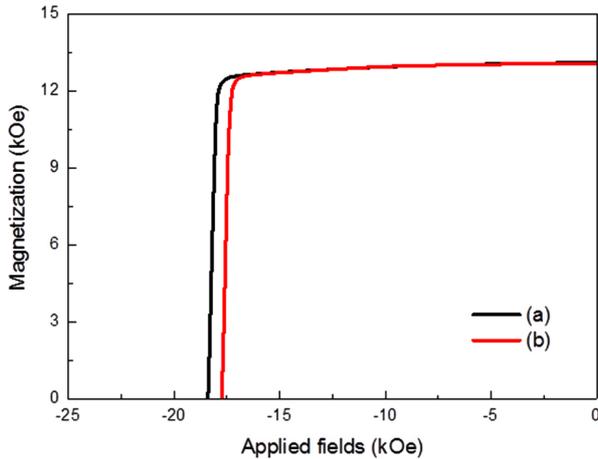


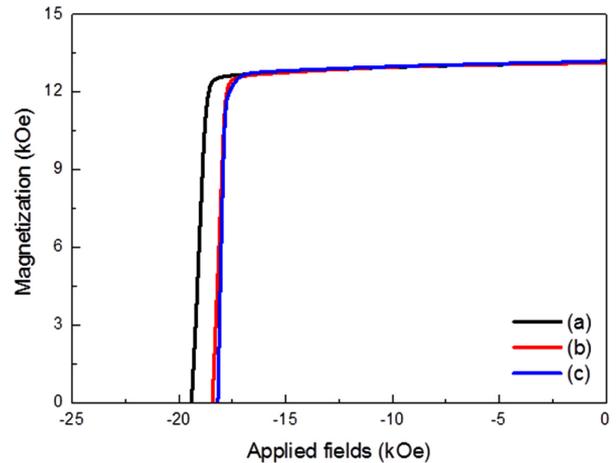
Fig. 4. B-H curves of (a) Nd-Fe-B sintered magnet, (b) GBDPed Nd-Fe-B sintered magnet without and (c) with DyF<sub>3</sub> film (100 μm).

석의 보자력은 12.68 kOe로 나타났으며, 입계확산 공정이 끝난 시편의 보자력은 그림 4(c)에서와 같이 17.47 kOe로 초기 Nd-Fe-B 소결 자석에 비하여 약 4.79 kOe 정도의 보자력 향상을 가져왔다. 그러나 DyF<sub>3</sub> 후막을 이용하여 입계확산 공정을 진행한 Nd-Fe-B 소결 자석은 입계확산 전에 비하여 약 0.0242 wt%의 질량이 향상되어 질량 변화가 거의 나타나지 않았으며, 그림 4(b)의 DyF<sub>3</sub> 후막 없이 열처리한 시편과 비슷하게 후열처리 공정을 통해 향상되는 Nd-Fe-B 소결 자석의 특성에 비하여 특성 향상이 거의 나타나지 않음을 확인하였다[7]. 이는 DyF<sub>3</sub> 후막이 Nd-Fe-B 소결 자석에 완전히 접촉되지 않아 Dy의 확산이 이루어지지 않았기 때문이며, 이를 통하여 Nd-Fe-B 소결 자석에 DyF<sub>3</sub> paste를 직접 도포하여 Nd-Fe-B 소결 자석과의 접촉을 충분히 유도해야만 된다는 것을 판단할 수 있다.

Ethyl cellulose가 5 wt% 용해되어 있는 기본 paste 용액과 DyF<sub>3</sub>분말이 질량비로 5:5로 혼합되어 있는 DyF<sub>3</sub> paste를 Nd-Fe-B 소결 자석에 직접 도포하여 입계확산 공정 중 ethyl cellulose 제거를 위한 탈지 공정이 Nd-Fe-B 소결 자석 특성에 미치는 영향을 파악하였다. 그림 5(a)는 입계확산 공정 중 탈지 공정을 추가한 Nd-Fe-B 입계확산 자석의 자성 특성 측정 결과이며, 그림 5(b)는 입계확산 공정 중 탈지 공정 없이 바로 입계확산을 진행한 Nd-Fe-B 입계확산 자석의 자성 특성 측정 결과이다. 그림에서 확인할 수 있듯이 입계확산 공정 중 탈지 공정이 포함되지 않은 Nd-Fe-B 소결 자석에 비하여 탈지 공정이 포함된 Nd-Fe-B 소결 자석의 보자력 향상이 더욱 크게 나타남을 확인할 수 있다. 입계확산 공정 중 탈지 공정이 포함되지 않은 Nd-Fe-B 소결 자석의 질량은 약 0.1879 wt% 가량 증가되었고, 보



**Fig. 5.** B-H curves of GBDPed Nd-Fe-B sintered magnets with DyF<sub>3</sub> paste. (a) Process for remove of the binder was included and (b) excluded.

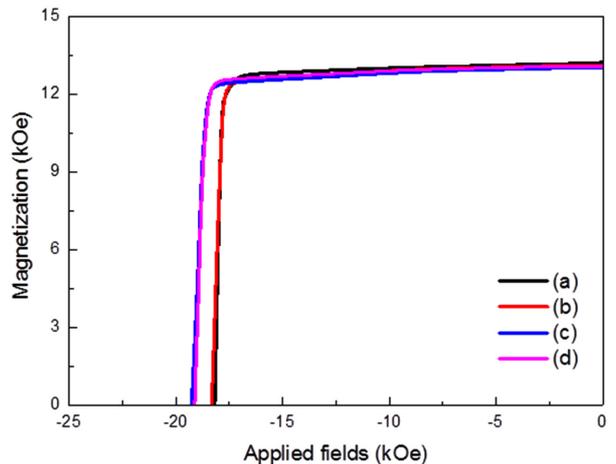


**Fig. 6.** B-H curves of GBDPed Nd-Fe-B sintered magnets with DyF<sub>3</sub> paste. The weight ratio of ethyl cellulose in the base solution was (a) 3 wt%, (b) 5 wt%, and (c) 10 wt%.

자력은 17.75 kOe로 나타났다. 반면 탈지 공정이 포함된 Nd-Fe-B 소결 자석의 질량은 약 0.2722 wt% 가량 증가되었고, 보자력은 18.40 kOe로 나타나 탈지 공정이 포함되지 않은 시편에 비하여 약 0.65 kOe의 보자력 향상을 더 가져왔다. 이는 탈지 공정이 존재하지 않은 경우 입계확산 공정 중 DyF<sub>3</sub> paste 내에 ethyl cellulose가 완전히 제거되는데 시간이 더 소모되어 Dy가 충분히 확산되지 못하였기 때문으로 판단되며, 확산된 Dy 함량이 낮아 Nd-Fe-B 소결 자석의 보자력 역시 탈지 공정이 포함된 시편에 비하여 낮게 나타난 것으로 판단된다. 본 결과를 통하여 DyF<sub>3</sub> paste의 탈지 공정이 Nd-Fe-B 소결 자석의 보자력 향상에 기여를 함을 확인할 수 있었고, 이를 통하여 Nd-Fe-B 소결 자석의 표면에 잔류하고 있는 유기물 역시 충분히 제거되어야 Dy의 확산 효과가 크게 나타남을 예상 할 수 있다.

그림 6은 기본 paste 용액 내의 ethyl cellulose 함량 변화에 따른 입계확산된 Nd-Fe-B 소결 자석의 자성 특성을 측정 한 그래프이다. 기본 paste 용액 내의 ethyl cellulose의 함량이 3 wt% (그림 6(a))에서 10 wt% (그림 6(c))로 증가할수록 보자력은 ethyl cellulose의 함량이 3 wt%일 때, 19.42 kOe, 5 wt%일 때, 18.44 kOe, 10 wt%일 때, 18.18 kOe로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 DyF<sub>3</sub> paste 내에 존재하는 ethyl cellulose가 입계확산 공정 중 Dy의 확산을 방해하는 요인으로 작용하였기 때문으로 판단된다. 따라서 paste 내의 ethyl cellulose의 함량은 줄이면서 균질하게 도포될 수 있는 점도를 갖는 paste를 제조하는 것이 중요하다.

그림 7은 DyF<sub>3</sub> 분말과 기본 paste 용액(10 wt%의 ethyl cellulose 용액)의 혼합 비율 변화에 따른 Nd-Fe-B 소결 자



**Fig. 7.** B-H curves of GBDPed Nd-Fe-B sintered magnets with DyF<sub>3</sub> paste. The weight ratio of DyF<sub>3</sub> powder and the base solution was (a) 5:5, (b) 6:4, (c) 7:3, and (d) 8:2.

석의 자성 특성을 측정 한 결과이다. DyF<sub>3</sub> 분말의 함량이 50 wt%에서 80 wt%까지 증가되는 동안 Nd-Fe-B 소결 자석의 보자력은 각각 18.18 kOe, 18.32 kOe, 19.27 kOe, 19.12 kOe로 변화하였다. 그림에서 확인할 수 있듯이 DyF<sub>3</sub> 분말의 함량이 증가할수록 보자력은 증가한다. 이는 DyF<sub>3</sub> 분말의 양이 증가함에 따라 상대적으로 ethyl cellulose의 함량이 감소하여 Dy의 확산에 더욱 유리하게 작용하고, 점도가 증가하며 Nd-Fe-B 소결 자석과 더욱 접촉이 잘되기 때문으로 판단된다. 그러나 DyF<sub>3</sub> 분말과 기본 paste 용액의 혼합 비율을 8:2로 제조한 paste를 이용하여 입계확산한 Nd-Fe-B 소결 자석은 7:3의 비율로 혼합된 paste를 이용하여 제조한 paste를 이용하여 입계확산한 Nd-Fe-B 소

결 자석의 보자력 보다 낮게 나타난다. 이는 혼합비가 8:2 까지 증가하게 되면, 점도가 너무 높아 도포가 잘 되지 않으며, 그로 인하여 paste와 Nd-Fe-B 소결 자석의 접착 능력이 저하되기 때문으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 DyF<sub>3</sub> 분말을 이용하여 paste를 제조하였고, 제조된 DyF<sub>3</sub> paste를 Nd-Fe-B 소결 자석에 도포하여 입계확산 공정을 진행하였다. 입계확산 공정 중 binder인 ethyl cellulose를 제거하기 위한 탈지 공정의 유무에 따라 Nd-Fe-B 소결 자석의 보자력 향상 정도가 다르게 나타남을 확인하였고, 이를 통하여 ethyl cellulose가 Nd-Fe-B 소결 자석과 DyF<sub>3</sub> 사이에서 Dy의 확산을 방해하는 요인임을 알 수 있었다. 또한, 기본 paste 용액 내의 ethyl cellulose의 함량이 낮을수록 보자력 향상이 더욱 잘되는 것을 확인하였다. 또한 DyF<sub>3</sub> 분말과 기본 paste 용액의 혼합 비율에 따라서도 Nd-Fe-B 소결 자석의 보자력 향상 정도가 다르게 나타남을 확인할 수 있었다. DyF<sub>3</sub> paste 내 DyF<sub>3</sub> 분말의 함량이 증가할수록 보자력이 더욱 크게 증가하였으나 DyF<sub>3</sub> 분말과 기본 paste 용액의 질량비가 8:2로 증가하게 되면, 점도 증가로 인한 paste 도포 특성 저하 및 Nd-Fe-B 소결 자석과의 접착 특성 저하로 인하여 7:3 혼합 paste를 이용한 입계확산 자석보다 보자력의 증가량이 적어짐을 확인하였다. 본 연구를 통하여 DyF<sub>3</sub> 분말을 이용한 입계

확산 용 paste를 제조할 수 있었으며, 제조된 paste는 Nd-Fe-B 소결 자석에 100 μm 두께로 균질하게 도포할 수 있었다. 또한, paste 내의 binder와 DyF<sub>3</sub> 분말의 함량을 조절함으로써 Nd-Fe-B 소결 자석의 보자력 향상 정도를 제어할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 논문은 산업통상부의 산업현장 핵심기술 수시 개발 사업[10054723, 하이브리드차 구동모터용 중회토절감형 희토류영구자석 개발] 과제의 연구개발의 일부임.

#### References

- [1] J. G. Lee, Y. K. Baek, J. H. Yu and C. J. Choi: J. Korean Powder Metall. Inst., **19** (2012) 151.
- [2] J. G. Lee, J. H. Yu, H. J. Kim and T. S. Jang: J. Kor. Magn. Soc., **22** (2012) 58.
- [3] D. N. Brown, Z. Wu, F. He, D. J. Miller and J. W. Herchenroeder: J. Phys. Condens. Matter., **26** (2014) 064202.
- [4] S. Hirosawa: J. Magn. Soc. Jpn., **39** (2015) 85.
- [5] T. H. Kim, S. R. Lee, D. H. Kim and T. S. Jang: Met. Mater. Int., **17** (2011) 329.
- [6] K. H. Bae, T. H. Kim, S. R. Lee, H. J. Kim, M. W. Lee and T. S. Jang: J. Alloys Compd., **612** (2014) 183.
- [7] F. Vial, F. Joly, E. Nevalainen, M. Sagawa, K. Hiraga and K. T. Park: J. Magn. Magn. Mater., **242** (2002) 1329.