

# Dy-X (X=F, H, O) 화합물 분말 첨가에 따른 Nd-Fe-B 소결자석의 미세구조와 자기적 특성의 변화

김태훈<sup>1\*</sup>, 이성래<sup>1</sup>, 이민우<sup>2</sup>, 장태석<sup>2</sup>

<sup>1</sup>고려대학교 신소재공학과, 서울특별시 성북구 안암동 고려대학교, 136-713

<sup>2</sup>선문대학교 하이브리드공학부, 충남 아산시 당정면 선문대학교, 336-708

## 1. 서론

Dy-저감형 고틱성 Nd-Fe-B 소결자석을 제조하기 위해서는, 보자력 향상에 기여하지 못하고 소모되는 Dy의 분율을 최소화 하면서 주상에 Dy를 효율적으로 분포 시켜야 한다 [1, 2]. DyH<sub>x</sub> 분말을 첨가한 소결자석의 경우, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 첨가한 경우와 마찬가지로 core-shell 형태의 Dy 분포를 보인다 [1]. 하지만, DyH<sub>x</sub> 분말을 첨가하면 shell 부분에서의 Dy 함량이 증가하면서 보자력이 더욱 향상된다[1]. 반면, DyF<sub>3</sub>분말을 첨가한 경우에는, Dy 원자의 확산도가 향상되어 비교적 균질한 Dy 분포를 보인다 [2]. 또한, DyF<sub>3</sub>분말을 첨가 할 경우, Dy가 불필요하게 응집되어 있는 RE-rich (Rare-earth rich, Nd-Dy-O)상의 형성이 억제된다 [2]. 따라서, Dy 함량을 저감하면서 소결자석의 보자력을 향상시키기 위해서는 DyF<sub>3</sub> 분말을 첨가하는 것이 가장 효율적이다. 이와 같이, 소결자석에 첨가하는 Dy-X (X=F, H, O) 화합물 분말 종류에 따라 소결자석의 미세구조와 자기적 특성의 변화 양상은 매우 다르지만, 이에 대한 명확한 기구는 아직 규명되지 않았다. 본 연구에서는 Dy-X (X=F, H, O) 화합물 분말을 첨가한 Nd-Fe-B 소결자석의 미세구조를 관찰하고, 미세구조 변화의 기구를 규명 하였다.

## 2. 실험방법

조성이 27.7Nd-4.9Dy-bal.Fe-1.0B-2.40M (wt.%, M=Cu, Al, Co, Nb)인 Nd-Fe-B 분말과 Dy-X (X=F, H, O) 분말을 혼합하여 26.1Nd-4.9Dy-bal.Fe-1.0B-2.40M 조성의 분말을 준비한 후, 자장성형 및 소결을 진행하였다. 소결은 1070 °C에서 4시간동안 진행 하였고, 이상적인 조건에서 소결 후 열처리를 진행 하였다. 비교분석을 위해, Dy 함량이 같은 일반소결자석 (un-doped)도 준비 하였다. 각 시편의 미세구조 변화는 주사전자현미경 (JXA-8500F)과 투과전자현미경 (FEI TecnaiF20)을 이용하여 관찰 하였으며, EPMA (JXA-8500F Electron Probe Micro Analyzer), SADP (FEITecnaiF20)를 이용 하여 상변화 및 상분포를 관찰 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Dy-X 화합물 첨가에 따른 소결자석의 보자력 증가 양상을 나타낸다. DyF<sub>3</sub> 분말을 첨가한 소결자석의 보자력이 가장 효율적으로 향상되었다. DyF<sub>3</sub> 분말을 첨가 하면, Dy 함량이 1 wt.% 증가함에 따라서 보자력이 3.1 kOe 증가 하였다. DyH<sub>x</sub> 분말첨가의 경우에는 3.0 kOe/wt.%Dy, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말첨가의 경우에는 2.4 kOe/wt.%Dy로 un-doped 자석의 경우와 비슷한 수치를 나타냈다 (un-doped : 2.3 kOe/wt.%Dy). 앞서 언급했듯이, DyF<sub>3</sub>분말을 첨가한 소결자석의 경우, 다음과 같은 중요한 미세구조변화가 나타난다 [2]. 1) Dy원자의 확산도 증가. 2) Dy가 불필요하게 응집되어있는 RE-rich 상 형성의 억제. 이와 같은 Dy 분포의 변화기구는 다음과 같이 설명 될 수 있다. DyF<sub>3</sub>분말은 비교적 낮은 온도인 617°C에서 분해가 되기 때문에 [2], 분해된 F<sup>-</sup>ion이 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B격자의 특정 침입형 자리에 들어갈 수 있다 [3]. 그러면, 국부적인 charge neutrality를 유지하기 위해서 양전하를 띠는 anion vacancy가 형성 되고, 새롭게 형성된 anion vacancy로 인해서 F<sup>-</sup>ion의 확산도가 향상된다 [4]. 이 결과, F<sup>-</sup>ion은 주상 전체 영역에 영향을 미치게 된다. 따라서, F<sup>-</sup>ion기화된 이후에 trap되는 자유전자에 의해서, 주상 전체 영역에 대한 Dy<sup>3+</sup>cation의 확산도가 향상된다. 또한, 소결공정중에 다음과 같은 화학반응이

일어난다.  $\text{Nd}_2\text{O}_3 + 2\text{DyF}_3 \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_3\text{F}_6$  [5].  $\text{Dy}^{3+}$  cation의 향상된 확산도에 의해서, 소결중에 형성된  $(\text{Nd}, \text{Dy})_2\text{O}_3\text{F}_6$ 상의 Dy ion들이 모두 주상으로 확산되기 때문에, RE-rich (Nd-Dy-O) 상이 형성이 억제되고 Nd-O-F 상이 형성된다. 결과적으로, 불필요하게 소모되는 Dy (RE-rich 상)이 줄고, 대신 주상으로 Dy이 확산되어 효율적으로 Dy이 사용된다. 반면,  $\text{DyH}_x$  분말 첨가의 경우,  $\text{DyH}_x$  분말에서 분해되어 나오는  $\text{H}^+$  ion은  $\text{F}^-$  ion과 반대로 cation 이다. 이 경우,  $\text{H}^+$  ion이 주상의 특정 침입형 자리에 들어가면, 음전하를 띠는 cation vacancy가 형성된다 [4]. 이 결과,  $\text{Dy}^{3+}$  cation이 바로 유입 될 수 있다. 따라서,  $\text{H}^+$  ion은  $\text{F}^-$  ion과 달리 주상 전체 영역에 영향을 미치지 못하고, 결정립계 부근의 주상 영역에만 영향을 미치게 되기 때문에, Dy 원자의 주상 전체에 대한 확산도는 향상 되지 않고 shell 부분으로의 확산도가 향상 되어 보자력이 효율적으로 증가한다.

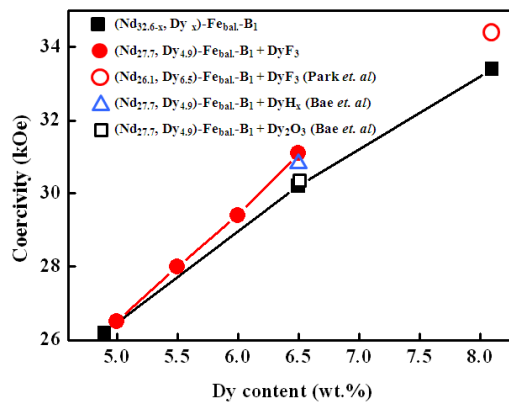


Fig. 1. Dy-X (X=F, H, O) 화합물 분말 첨가에 따른 Nd-Fe-B 소결자석의 자기적 특성 변화

## 5. 결론

Dy-X (X=F, H, O) 화합물 분말 첨가에 따른 Nd-Fe-B 소결자석의 미세구조와 자기적 특성 변화를 관찰하였다.  $\text{DyF}_3$  분말을 첨가하면,  $\text{F}^-$  ion의 영향으로 주상 전체에 대한 Dy 원자의 확산도가 향상되고, 소결공정중의 화학반응에 의해서 RE-rich 상 형성이 억제된다.  $\text{DyH}_x$  분말을 첨가할 경우,  $\text{H}^+$  ion의 영향으로 shell 부분으로의 Dy 확산이 용이해지고, 보자력이 효율적으로 향상 된다.  $\text{DyF}_3$  분말을 첨가 하면, Dy 함량이 1 wt.% 증가함에 따라서 보자력이 3.1 kOe 증가 하였고,  $\text{DyH}_x$  분말첨가의 경우에는 3.0 kOe 증가 하였다. Un-doped 자석과 비교하였을 때,  $\text{DyF}_3$  분말을 첨가하게 되면 약 1.35 wt.%,  $\text{DyH}_x$  분말을 첨가하면 약 1.3 wt.%의 Dy을 저감할 수 있다.

## 6. 참고문헌

- [1] Kyoung-Hoon Bae, Tae-Hoon Kim, Seong-Rae Lee, Seok Namkung, and Tae-Suk Jang, J. Appl. Phys. in press (2012).
- [2] Song-E Park, Tae-Hoon Kim, Seong-Rae Lee, Seok Namkung, and Tae-Suk Jang. J. Appl. Phys.111, 07A707 (2012).
- [3] A. I. C. Persiano. Hyperfine Interactions. 122, 71 (1999).
- [4] Digby D. Macdonald. J. Electrochem. Soc. 139, 3435 (1992).
- [5] Masayuki Takashima and Gentaro Kano. Solid State Ionics. 23, 99 (1987).

## Acknowledgement

본 연구는 2012년도 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단 및 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행된 연구임