

# WS<sub>2</sub> / Al, Ag 동시 첨가에 따른 Nd-Fe-B 소결자석의 입자성장 억제 효과 연구

배경훈<sup>1,\*</sup>, 이성래<sup>1</sup>, 김효준<sup>2</sup>, 이민우<sup>3</sup>, 장태석<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>자화전자 R&D 센터, 충청북도 청원군 자화전자, 363-922

<sup>3</sup>선문대학교 신소재공학과, 충남 아산시 탕정면 선문대학교, 336-708

## 1. 서론

Nd-Fe-B 소결자석에 Nb, W, Mo와 같은 고용점 원소 첨가는 소결 및 열처리 공정 동안 입자성장을 제어하여 효율적으로 보자력이 향상된다 [1-3]. 특히, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>와 같은 고용점 황화물 (High Melting point Element-sulfide, HME-S) 첨가는 희토류 응집 산화물 (RE-rich 상, Nd-Dy-O) 상 형성을 억제하여 불필요한 Dy의 소모를 줄이고, 입계에 석출물을 형성하여 입자성장을 제어 할 수 있다 [1]. 하지만, 입내에 HME-함유 석출상이 형성 되면, 역 자구의 핵 생성 영역으로 작용하기 때문에 보자력에 악영향을 미친다. Nd-rich 상의 용점을 강하시키는 Al, Ag와 같은 원소와 HME-S를 자석에 동시에 첨가하면 HME-함유 석출상을 입계에 선택적으로 형성시킬 가능성이 높다. 또한, 용점강하원소 첨가는 Nd-rich 상의 Cu가 상대적으로 적게 포함되어 있는 Cu<sup>low</sup>-rich 상의 미세구조를 효과적으로 개선하여 Nd-rich 입계상 연속성이 향상 될 수 있다 [4]. 그러나, HME-S/용점강하원소(Al, Ag) 동시 첨가에 의한 소결자석의 미세구조 및 자기적 특성의 변화 기구가 명확하지 않다. 본 연구에서는, WS<sub>2</sub>와 Al, Ag을 동시 첨가한 Nd-Fe-B 소결자석의 미세구조와 자기적 특성 변화간의 상관관계를 연구하였다.

## 2. 실험방법

Nd<sub>29.0</sub>Dy<sub>3.0</sub>Fe<sub>bal</sub>B<sub>1.0</sub>M<sub>2.4</sub>(wt.%, M=Cu, Al, Co, and Nb) 조성을 가진 Nd-Fe-B (5 μm)분말과 WS<sub>2</sub> (2 μm) 분말을 각각 준비하였다. WS<sub>2</sub> 분말은 일반 ball 밀링 기계를 이용하여 분말을 3시간 밀링 하였다. 이후, Nd-Fe-B 분말에 WS<sub>2</sub> 분말을 0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5 wt.%로 첨가 하였고, Al은 0.3 wt.%, Ag는 0.2 wt.%로 고정시켜 WS<sub>2</sub> 분말과 동시 첨가하였다. 소결은 1070°C에서 4시간 동안 진행하였다. 이 후, 열처리는 850°C, 530°C, 500°C에서 2시간으로 각각 진행하였다. 비교를 위하여, un-doped 자석과, WS<sub>2</sub> (0~1.5 wt.%) 자석도 각각 제조 하였다. 자기적 특성 분석은 B-H tracer를 이용하였다. 각 시편의 미세구조 변화는 주사전자 현미경 (JXA-8500F)과 투과전자현미경 (FEI TecnaiF20)을 이용하여 관찰 하였으며, EPMA (JXA-8500F Electron Probe Micro Analyzer), SADP (FEITecniF20)을 이용하여 상변화 및 상분포를 관찰 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림. 1은 WS<sub>2</sub> 첨가량에 따른 시편 별 자기적 특성 변화를 나타낸다. WS<sub>2</sub>/Al 동시 첨가 자석의 WS<sub>2</sub> 첨가량의 변화에 (0 → 0.6 wt.%) 따른 보자력 (20.67 → 22.4 kOe) 증가는 WS<sub>2</sub> 만 첨가한 자석 (20.67 → 22 kOe) 보다 향상되었다. 그러나 첨가량이 0.6 wt.% 보다 많을 경우, 두 종류 자석 모두 보자력이 감소하였다. 흥미롭게도, WS<sub>2</sub>/Ag를 동시 첨가한 자석의 경우, un-doped 자석보다 보자력이 낮은 수치를 보였으며, WS<sub>2</sub> 첨가량이 증가함에 따라, 보자력이 회복되는 경향을 보여 주었다. 그러나 잔류자화는 매우 감소하였다. 미세구조 비교 결과, WS<sub>2</sub>/Al, Ag 동시 첨가 자석 모두 용점강하원소 첨가로 인해 Nd-rich 상의 유동성이 증가하여, W-석출상이 입계에 선택적으로 형성 되었다. 그 결과, 0.6 wt.-%-WS<sub>2</sub>/Al 또는 Ag 동시첨가 자석의 평균 입자 크기는 각각 6.4, 6.6 μm로 un-doped (7.6 μm) 자석과 0.6 wt.-%-WS<sub>2</sub> 자석 (6.9 μm) 보다 효과적으로 감소하였다. Al과

Ag 원소 첨가에 따른 Nd-rich 상의 미세구조 분석 결과, 두 원소 모두  $Cu^{low}$ -rich 상에 응집되어 Nd-rich 입계상의 연속성이 향상 되었다. 하지만, 두 원소가 응집되어 있는 Nd-rich 상의 입계상을 line-profile로 분석한 결과, Ag 첨가 자석의 경우, Nd와 Fe 함량 비율이 59 : 41 (wt.%)로 Al 자석보다 (95 : 5 (wt.%) Nd 함량이 감소하였고 Fe 함량이 매우 증가 하였다. 결국,  $WS_2/Ag$ 이 동시 첨가된 자석은 Nd-rich 상의 유동성 증가로 인해 입자성장이 효과적으로 제어 되었지만, 주상과 주상간의 exchange coupling을 효과적으로 차단하지 못하여 보자력은 오히려 감소하는 결과를 초래하였다. 반면,  $WS_2$ 와 RE-rich 상의 반응으로 인해,  $WS_2/Al$  동시 첨가 자석의 RE-rich 상 형성이 억제 되었다. 그러나 첨가량이 0.6 wt.%보다 초과 될 경우, W-함유된 석출상이 입계에서 보다 입내에 많이 형성되어 자석의 입자성장 억제 효과는 감소하였다. 따라서  $WS_2$  과량 첨가는 오히려 소결자석의 자기적 특성을 저하시킨다. 0.6 wt.%  $WS_2/Al$  동시 첨가는 평균 입자 크기의 효과적인 감소 (7.6 → 6.4  $\mu m$ )와 RE-rich 상의 형성 억제 때문에 8.3%의 보자력 향상과 0.8 wt.%의 Dy 저감 효과를 얻었다.

#### 4. 결론

$WS_2/Al$  또는 Ag를 동시 첨가한 Nd-Fe-B 소결자석의 미세구조와 자기적 특성 변화를 관찰 하였다. 0.6 wt.%- $WS_2/Al$  자석의 경우, 잔류자화 감소 없이 22.4 kOe로  $WS_2/Ag$ ,  $WS_2$ , 그리고 un-doped, 자석 보다 가장 큰 보자력 특성을 보여주었다. 0.6 wt.%- $WS_2/Al$  동시 첨가에 의한 보자력 향상은 다음의 미세구조 개선에 기인 하였다. 첫째, 입계에 효과적으로 형성된 W-석출물로 인한 입자 성장 제어, 둘째, 효과적인 RE-rich 상 억제 그리고 셋째, Nd-rich 삼중점상 및 결정립계 미세구조 개선이다.

#### 5. 참고문헌

- [1] W.F. Li, A.M. Gabay, M. Marinescu-jasinski, J.F. Liu, C. Ni, G.C. Hadjipanayis, J. Magn. Mater. 324, 1391-1396 (2012).
- [2] P. Zhang, T. Ma, L. Liang, M. Yan, J. Alloy Comp. 593, 137-140 (2014).
- [3] P. Zhang, T. Ma, L. Liang, M. Yan, Mater. Chem. Phys. 147, 982-986 (2014).
- [4] Tae-Hoon Kim, Seong-Rae Lee, Seok Namkung, Tae-Suk Jang, J. Alloy Comp. 537, 261-268 (2012).

#### 6. 감사의 글

본 연구는 2012년도 지식경제부 지원의 기술 혁신사업(No.10043780)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

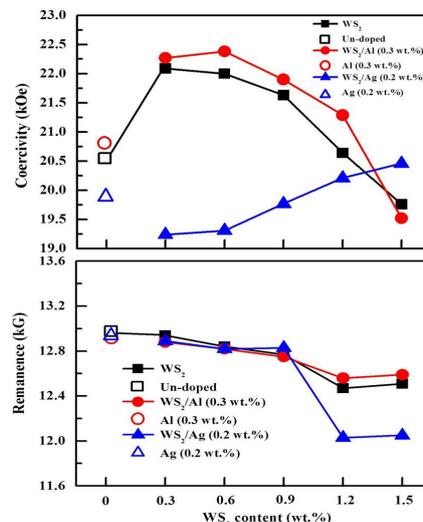


그림. 1  $WS_2$ ,  $WS_2+Al$  (0.3 wt.%),  $WS_2+Ag$  (0.2 wt.%)의  $WS_2$ 첨가량에 따른 자기적 특성 변화.