

열처리 조건에 따른 Tb이온의 확산 및 Nd-Fe-B 자석의 자기적 특성

오성욱¹, 김동환², 공군승², 허영우¹, 김정주¹, 이준형^{1,a}

¹ 경북대학교 신소재공학부

² 성림첨단산업 (주)

Inward Diffusion of Tb Ions and the Magnetic Properties of the Nd-Fe-B Magnets

Seong-Uk Oh¹, Dong-Whan Kim², Gun-Seung Gong², Young-Woo Heo¹, Jeong-Joo Kim¹,
 and Joon-Hyung Lee¹

¹ School of the Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

² Stargroupind. Co., Daegu 42714, Korea

(Received August 30, 2016; Accepted November 4, 2016)

Abstract: In this study, the effect of Tb inward diffusion on the magnetic properties of the Nd-Fe-B sintered magnets was studied. After sintering of the magnets, TbF₃ slurries were dip-coated on the surface of the samples, then heat-treatment was followed for TbF₃ diffusion. The element distribution in the magnets and the diffusion profiles of Tb ions were analyzed by an EPMA (electron probe micro-analyzer). Prolonged heat treatment resulted in a deeper diffusion length of Tb ions. Coercivity of the 1st heat-treated sample showed 21.86 kOe, while that of the 1st, 2nd heat-treated and annealed sample revealed 34 kOe.

Keywords: Nd-Fe-B magnet, Sintering, Diffusion, Coercivity, Tb

1. 서론

영구자석은 1900년대 초 처음 개발된 이후 점차 종전에 사용되던 전자석의 기능을 대체하며 모터, 액츄에이터, 발전기 등에 사용되어 에너지변환의 핵심적인 역할을 수행하는 기능성 소재로서 널리 사용되고 있다. 가속되는 산업의 고도화 흐름은 더욱 에너지 밀도가 높은 강력한 영구자석 재료의 개발을 절실히 요구하였으며, 1980년대 희토-철-보론계 금속간화합물을 주

성분으로 하는 희토류 자석이 개발되었다. 희토류 자석은 희토류금속과 전이금속 과의 금속간 화합물을 이용한 영구자석으로 자기 에너지적(magnetic energy product: (BH)max)이 기존의 알니코(Alnico) 및 페라이트(Ferrite) 영구자석에 비하여 매우 크다는 기능상의 이점으로 인해 여러 산업분야에서 응용되고 있으며, 특히 에너지 절감을 주요 이슈로 하는 미래형 자동차, 가전, IT분야에서 사용량이 증가하는 추세이다 [1].

그러나, Nd-Fe-B 소결자석은 고온에서 역자계가 인가될 때 쉽게 자계를 잃어버리는 단점을 가지고 있어 Dy와 Tb과 같은 중희토류 원소를 첨가하여 내열성을 증대시키고 있으며, 이로 인해 고보자력의 Nd-Fe-B 소결자석을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다 [1]. 이러한 보자력의 증가는 Nd₂Fe₁₄B상의 이방성 자장의 증가에 따르는 것으로 알려져 있다 [2]. 하지만 중희

a. Corresponding author; joonlee@knu.ac.kr

토류 원소는 Fe와의 반강자성 결합을 하면서 자석의 포화 자화값이 작아짐으로써 최대 자기에너지적 $((BH)_{max})$ 이 감소하게 되는 단점이 있다. 또한 중희토류 원소가 경희토류 원소에 비해 고가이며, 희토류 자원분포가 특정 국가 및 지역에 불균형적으로 분포되어 있을 뿐만 아니라 매장량이 한정되어 있어 자원고갈의 문제점도 가지고 있다 [3]. 이러한 문제점을 해결하기 위한 한 방법으로 중희토류 원소의 첨가를 최소화하면서 보자력을 증가시키는 방법인 입계확산공정 (grain boundary diffusion process)와 2 alloy 등에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다 [4-6]. 특히 입계확산공정의 경우 중희토류 원소를 효과적으로 입계로 확산시켜 입계의 자기적 결합을 중희토-Fe-B 상으로 도포함으로써 입계에 기인한 보자력 저하를 억제시킨다는 보고가 있다 [7].

한편 Nd-Fe-B 소결자석에서 중희토류 원소를 첨가하지 않고도 소결 후 후열처리 공정을 조절하여 자석의 보자력을 증대시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 보자력증가는 미세구조의 개선 및 결정구조 변화를 유도하여 역자구가 생성될 수 있는 요인을 억제함으로써 가능한 것으로 알려져 있다. 특히 소결 후 약 500°C의 온도에서 진행되는 후열처리는 Nd-rich상을 입계에 균일한 두께로 분포시키고 Nd-rich상의 결정구조를 HCP에서 FCC로 변화시킴으로써 입내와 입계의 격자 불일치(lattice mismatch)가 감소하게 되어 보자력이 증가한다고 보고되고 있다 [8-11].

따라서 본 연구에서는 $Nd_2Fe_{14}B$ 자석을 제작함에 있어 소결 후 Tb 희토 원소의 입계확산공정을 진행하였으며, 후열처리조건에 따른 Tb의 확산깊이와 이에 따른 자기적 특성 변화를 비교하였다. 또, Tb의 확산에는 기여하지 않고 입계에 분포하는 Nd-rich상 결정구조에 변화를 줄 수 있는 온도를 500°C로 설정하고, 후열처리에 따른 자기적 특성변화를 조사하였다. 이를 통하여 Tb 입계확산공정과 후열처리가 $Nd_2Fe_{14}B$ 자석의 자기적 특성 변화에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 Nd-Fe-B계 자석의 조성은 $Nd_{21}Pr_{5.3}Dy_{2.0}Tb_{0.9}B_{0.9}TM_{1.9}Fe_{bal}$ (wt%, TM = Cu, Co, Al and Nd, bal=balance)이다. 원료는 용해후 급속 냉각하여 두께가 약 0.3 mm인 스트립 상태의 상업용 분말을 사용하였다. 스트립은 수소와 반응시켜 조분으로

분쇄하였으며, 이를 진공분위기에서 열을 가하여 탈수소 처리를 하였다. 이렇게 제조된 분말의 입자크기는 100~300 μm 였다. 이 분말은 제트밀(jet mill)을 이용하여 2차 분쇄하였으며, 2차 분쇄후 입자크기는 약 1.5~3.5 μm 범위를 가지고 있었다. 약 6g의 분말을 칭량한 후 그림 1(a)에 나타난 직사각형의 형태로 20 KOe의 자장을 인가하여 성형 하였다. 성형체의 소결은 1,040°C의 온도에서 4시간동안 진공 중에서 진행하였다.

소결한 자석내부로 Tb 원소를 입계 확산시키기 위하여 TbF_3 (99.99%)를 소결체 표면에 dip-coating 방법을 이용하여 도포하였다. TbF_3 분말과 에탄올을 50:50의 비율로 혼합하여 슬러리를 제조하였으며, 소결체 자석을 dip-coating 한 후 건조하였다. 이때 소결자석의 표면에 도포되는 TbF_3 의 두께는 약 35 μm 정도였다.

확산 및 열처리 공정은 1차 확산, 2차 확산, annealing으로 구분하였으며, 각각의 공정 온도와 시간은 850°C 6시간, 850°C 10시간, 500°C 2시간으로 모두 진공 분위기에서 진행하였다. 본 연구에서는 4개의 시편에 대해 열처리 조건을 달리하였다. 시편A는 소결 후 1차 확산만을 진행하였으며, 시편B는 1차 및 2차 확산, 시편C는 1차 확산과 annealing, 그리고 시편D는 1차 및 2차 확산과 annealing까지 진행하였다.

소결자석의 조성 및 TbF_3 의 확산 정도를 분석하기

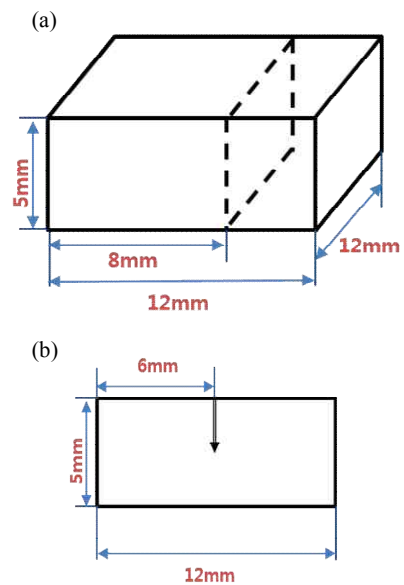


Fig. 1. Schematic diagram of (a) sintered magnetic and cutting line (dash line) and (b) cutting plane and diffused direction (arrow).

위해 전계방사형 전자탐침미세분석기(FE-EPMA, JXA-8530F)를 이용하였다. 분석을 위하여 소결 후 후열처리한 시편을 그림 1(a)의 점선을 따라 다이아몬드 절단기로 자른 후(길이 방향 약 2/3 지점, 8 mm) 절단면을 polishing 하였다. Tb의 시편내 확산 정도는 그림 1(b)에 나타난 바와 같이 시편의 표면에서부터 확산방향으로 진행하였으며, EPMA mapping과 line scan을 통해 소결자석의 표면에서부터 약 100~200 μm 까지의 시편내부 영역을 분석하였다. 시편의 미세구조 및 조성 분석을 위하여 투과전자현미경(TEM, JEM-2100F)을 사용하였다. 자기특성분석은 B-H tracer (Magnet Physik사)를 이용하여 시편을 50 kOe 자장으로 착자한 후 30 kOe까지 인가하면서 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 모든 시편들에서 진행되는 1차 확산공정을 거친 시편A의 EPMA 분석결과이다. 그림 2(a)는 SEI (secondary electron image)로 조성분석을 진행한 polishing면의 전자현미경 사진이다. 그림 2(b)는 그림 2(a)와 동일한 위치에서의 BSE 이미지(backscattered electron image)이다. 사진에서 밝고 어두운 부분의 명암차이가 관찰 되었으며, 이것은 BSE 이미지의 특성상 중량 원소로 구성된 영역이 경량 원소로 구성된 영역보다 후방산란 전자의 밀도가 높아 상대적으로 더 밝게 보이는 것이다. 본 실험에 사용된 시편을 이루는 구성 원소 중 원자량은 중량원소로부터 Dy, Tb, Nd, Pr, Cu, Co, Fe, Al, O, B 의 순이다. 확산물질로 사용된 Tb 원소의 분포는 그림 2(c)에 나타내었으며, 표면에 높은 농도로 분포되어 있는 것을 볼 수 있다. 이는 그림 2(b) BSE 이미지에서의 밝은 부분과 그 영역이 일치함을 볼 수 있다. 그림 2(d)는 Fe 원소의 분포를 나타내고 있는데, Tb의 농도가 높은 곳에서 Fe의 농도는 상대적으로 낮게 나타남을 볼 수 있다. 그림 2(e)에는 Nd의 분포를 나타내었으며, 시편 내부에서 Nd의 분포가 균일하지 않고 국부적으로 높게 분포되어 있는 부분이 관찰됨으로써 Nd 농도가 높은 상(phase)이 존재하고 있음을 짐작할 수 있다. Nd 농도가 높은 곳에 F의 분포도 같이 높게 나타남으로써(그림 2(e) 및 그림 2(f)) F 이온은 Nd와 같이 확산해 들어가는 것으로 생각된다.

그림 3에는 그림 2에 나타난 시편의 투과전자현미경 사진이다. 그림 3(a)는 입자(grain) 3개가 모여있는

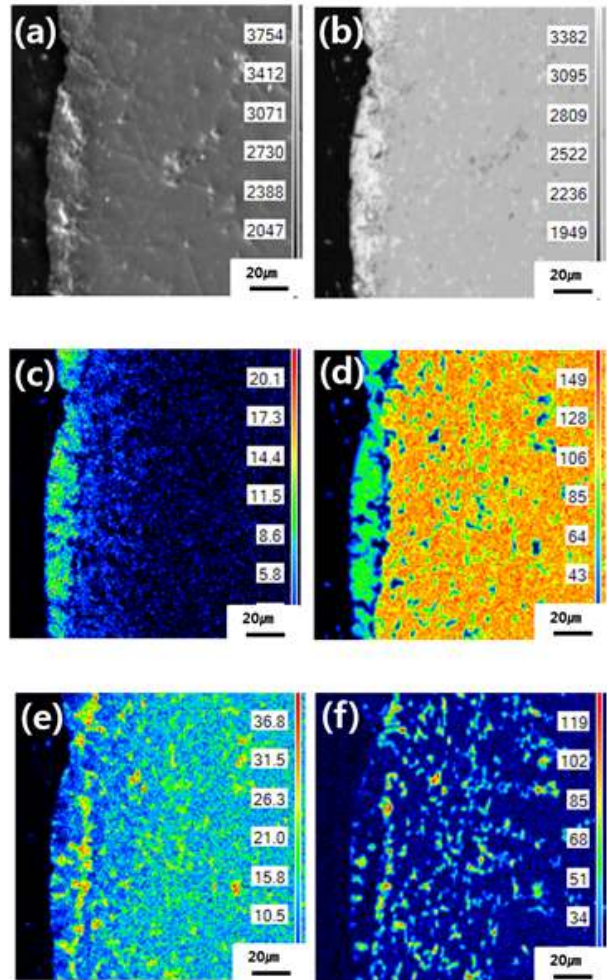


Fig. 2. Cross-sectional SEM and EPMA mapping images of the sample A. (a) Second electron image, (b) backscattered electron image, (c) Tb ion, (d) Fe ion, (e) Nd ion, and (f) F ion images.

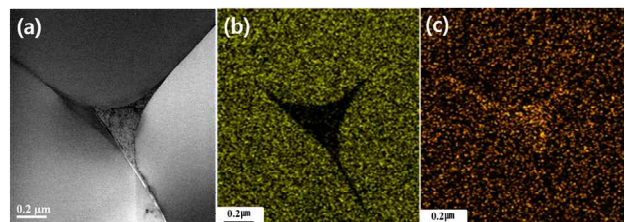


Fig. 3. Scanning transmission electron micrographs of the sample A. (a) a triple junction and Fe ion, (b) Nd ion, and (c) mapping of (a).

triple junction 부분의 STEM 사진이며, (b)는 그 부분의 Fe 이온에 대한 mapping 사진이다. (b)에서

triple junction부분의 Fe이온 분포가 확연히 감소한 것을 볼 수 있으며, (c)에서는 그 부분에서 Nd 이온의 농도가 상대적으로 높게 나타남으로써 Nd 원소가 불균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. Nd-Fe-B계 소결자석에서 Nd 조성의 불균일한 분포는 몇몇 문헌을 통해 확인된 바 있으며 [8-11], 그림 2 및 3의 분석결과로 볼 때 Nd 과잉상은 주로 Nd-O-F로 이루어진 화합물 인 것으로 생각된다 [8-11].

그림 4에는 소결 후 Tb 확산을 위한 열처리 공정에 따른 Tb 확산 깊이(원소 농도 분포)를 EPMA mapping 방법으로 분석한 결과를 나타내었다. 그림 4의 (a), (b), (c) 그리고 (d)는 각각 시편 A, B, C 그리고 D에서 시편의 표면으로부터 깊이 방향으로 Tb 원소 농도 분포 형태를 보여준다. 1차 확산 열처리만 행한 그림 4(a)는 그림 2(c)에서 서술한 바와 같이 Tb 농도가 샘플 내부로 깊이 침투하지 못하고 표면부근에서 높게 분포하고 있으나, 2차 확산 열처리를 거치면서 (그림 4(b)) 시편 내부로 깊이 침투하게 되었음을 볼 수 있다. 한편 그림 4(a)와 (c) 및 그림 4(b)와 (d)를 각각 비교함으로써 확산 열처리 후 500°C에서의 annealing의 효과를 살펴보면 Tb 농도 분포의 차이에 있어 유의할 만한 차이가 관찰되지 않음으로써 annealing 처리는 Tb의 확산에 크게 기여하지 않는 것으로 생각되며, 이것은 500°C의 온도가 확산에 필요한 충분한 활성화 에너지(activation energy)값에 미치지 못 했기 때문인 것으로 생각된다.

그림 5에는 시편 표면에서부터 내부 방향으로 200 μm 까지 Tb 원소에 대한 EPMA line scan 분석 결과를 나타내었다. 시편 A와 C의 경우 표면으로부터 약 70 μm 까지 유의할 만한 Tb원소의 농도가 검출되었으며 이후 200 μm 까지는 background 선의 강도(intensity)가 0에 근접하는 매우 낮은 농도 분포를 나타내었다. 2차 확산 열처리를 거친 시편 B와 D의 경우 유의할만한 농도의 확산 깊이를 정확히 규정짓기는 어려우나 시편 A와 C의 경우에 비하여 background 선의 강도가 약 2~3배 높은 값을 보이며 이것이 분석 범위인 200 μm 까지 계속 유지됨을 관찰할 수 있었다. 이로써 2차 확산열처리에 의해 Tb의 확산 깊이가 증가하였음을 알 수 있다. 한편 그림 5의 시편 B의 경우 표면으로부터 약 15 μm 까지 Tb의 농도가 다소 낮게 나타나는 구간이 관찰되었으며, 이러한 경향은 4(b) 및 (d)에서도 공통적으로 관찰되었다. TbF₃의 용융온도는 약 1,172°C이며, 비슷한 물성을 가지고 있을 것으로 생각되는 DyF₃의 경우 용융온도는 약 1,360°C, 휘발온도는 약 800°C

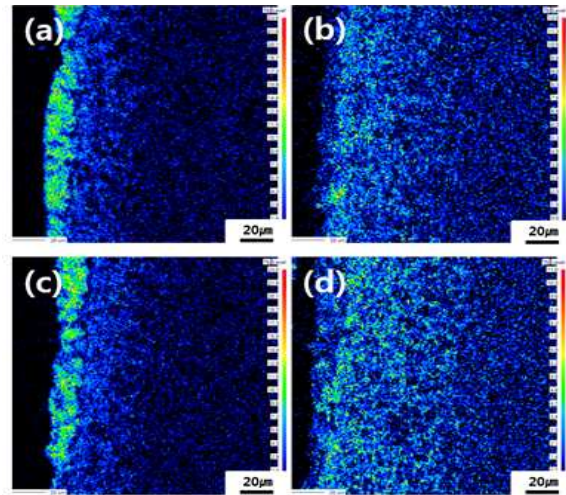


Fig. 4. Cross-sectional EPMA Tb mapping images of the (a) sample A, (b) sample B, (c) sample C, and (d) sample D.

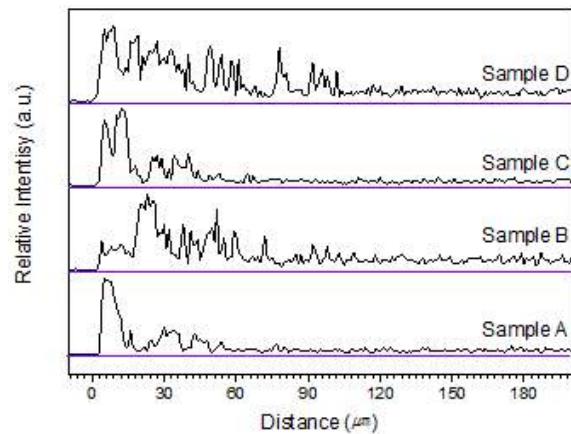


Fig. 5. Concentration depth profiles of Tb from the surface of the samples.

로 알려져 있다. TbF₃의 휘발온도는 문헌에 보고된 바는 없지만 DyF₃의 물성을 고려할 때 표면에 코팅된 TbF₃의 일부가 850°C에서 장시간 열처리 되면서 일부 휘발함으로써 표면부분의 Tb농도가 낮아진 것으로 생각된다.

그림 6과 표 1에 확산 열처리 공정에 따른 Nd-Fe-B계 소결자석의 자기특성을 나타내었다. B-H curve에서 얻은 보자력 값은 분석범위인 30 kOe를 벗어나 외삽법을 통하여 구하였다. 측정된 시편 A의 보자력 값은 21.86 kOe을 나타낸 반면 시편 C의 보자력 값은 약 31 kOe, 시편 D는 약 34 kOe를 나타냄으로써 annealing 및 2차 확산열처리가 보자력 값 증가에 기여하였음을 알 수 있다. 이는 Tb 원소가 입계를

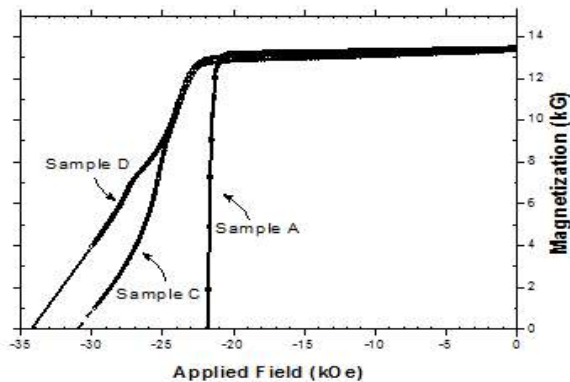


Fig. 6. Demagnetization curves of the sintered magnets with different post-annealing treatments.

Table 1. Magnetic properties of the sintered magnets with different post-annealing treatments.

	B_r (kG)	H_cJ (kOe)	H_cB (kOe)	$(BH)_{max}$ (MGoe3)
Sample A	13.50	21.86	13.29	44.71
Sample C	13.38	31.20	13.01	43.33
Sample D	13.38	34.16	13.18	44.12

통하여 시편 내부로 더 깊이 확산하면서 입계에 존재하는 자기적 결함을 감소시킨 것에 기인한 것으로 생각된다 [1,2,7]. 한편 triple junction 및 계(grain boundary)에 존재하는 Nd 과잉상의 공융온도는 약 490~600°C 사이에 존재하는 것으로 알려져 있으며, annealing을 통해 Nd 과잉상이 입계에 더 균일한 두께로 분포하게 되고 결정구조가 HCP에서 FCC로 바뀌어 따라 입내와 입계의 격자 불일치(lattice mismatch)가 감소하게 될 뿐만 아니라 국부적으로 차이를 보이던 Nd/O 비율이 보다 균일하게 되어 보자력이 증가하는 것으로 설명할 수 있다 [8-11].

4. 결론

본 논문에서는 Nd₂₁Pr_{5.3}Dy_{2.0}Tb_{0.9}B_{0.9}TM_{1.9}Febal 자석을 소결 한 후 열처리 과정을 변화시켜 Tb의 확산 깊이를 달리하였으며, 500°C에서의 후열처리(annealing) 공정도 수행하였다. 2차 확산공정을 거쳐 Tb의 확산이 더 깊게 분포된 시편의 경우 1차 확산공정만을 거친 시편에 비하여 더 우수한 자기적 특성을 나타내었으며, 이것은 입계로 확산된 Tb 중희토원소가 자기적 결함을 감소 시켰기 때문인 것으로 설명하였다.

한편 1차 혹은 2차 확산 열처리공정을 거친 시편을 Tb 확산에 거의 영향을 미치지 않는 저온(500°C)에서 annealing 한 경우 역시 자기적 특성이 증대되었는데 이것은 annealing 공정이 Nd-rich상을 입계에 균일게 분포시키고 Nd-rich상의 결정구조를 HCP에서 FCC로 바꿔주어 입내와 입계의 격자불일치를 감소시킴으로써 자기적 특성이 증가한 것으로 생각된다.

감사의 글

This material is based upon work supported by the Ministry of Trade, Industry & Energy (MOTIE, Korea) under the Industrial Field Core Technology Development Program No. 10054723.

REFERENCE

- [1] J. G. Lee, J. H. Yu, H. J. Kim, and T. S. Jang, *J. Kor. Mag. Soc.*, **22**, 58 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.4283/JKMS.2012.22.2.058>]
- [2] B. M. Ma, *IEEE Trans. Magn.*, **22**, 916 (1986). [DOI: <https://doi.org/10.1109/TMAG.1986.1064527>]
- [3] S. Namkung, M. W. Lee, D. R. Dhakal, T. H. Lim, T. H. Kim, S. R. Lee, and T. S. Jang, *J. Kor. Powd. Met. Inst.*, **19**, 247 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.4150/KPML.2012.19.4.247>]
- [4] K. Hirota, H. Nakamura, T. Minowa, and M. Honshima, *IEEE Trans. Magn.*, **42**, 2909 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1109/TMAG.2006.879906>]
- [5] M. Komuro, Y. Satsu, and H. Suzuki, *IEEE Trans. Magn.*, **46**, 3831 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1109/TMAG.2010.2064780>]
- [6] H. Nakamura, K. Hirota, M. Shima, T. Minowam, and M. Honshima, *IEEE Trans. Magn.*, **41**, 3844 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1109/TMAG.2005.854874>]
- [7] G. Yan, P. J. McGuinness, J.P.G. Farr, and I. R. Harris, *J. Alloys Compd.*, **491**, L20 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.10.202>]
- [8] M. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, and Y. Matsuura, *IEEE Trans. Magn.*, **20**, 1584 (1984). [DOI: <https://doi.org/10.1109/TMAG.1984.1063214>]
- [9] F. Viala, F. Joly, E. Nevalainen, M. Sagawa, K. Hiraga, and K. T. Park, *J. Magn. Magn. Mater.*, **242**, 1329 (2002). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)00967-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)00967-2)]
- [10] W. Mo, L. Zhang, Q. Liu, A. Shan, J. Wu, and M. Komuro, *Scripta Materialia*, **59**, 179 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.03.004>]
- [11] W. F. Li, T. Ohkubo, and K. Hono, *Acta Materialia*, **57**, 1337 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.11.019>]