환원/확산 공정에 의한 고성능 Nd-Fe-B 자성분말의 제조

김동수* · 진춘강^a · 백연경 · 최철진

한국기계연구원 부설 재료연구소, 분말/세라믹연구본부, ^a과학기술연합대학원대학교

Preparation of Highly Efficient Nd-Fe-B Magnetic Powders by Reduction/Diffusion Process

Dongsoo Kim*, Chunqiang Chen^a, Younkyoung Baek, and Chuljin Choi

Powder/Ceramics Division, Korea Institute of Materials Science, Changwon, Gyeongnam 642-831, Korea

^bUniversity of Science and Technology, Daejeon 305-350, Korea

(Received April 9, 2013; Accepted June 17, 2013)

Abstracts A novel route to prepare Nd-Fe-B magnetic particles by utilizing both spray drying and reduction/diffusion processes was investigated in this study. Precursors were prepared by spray drying method using the aqueous solutions containing Nd salt, Fe salt and boric acid with stoichiometric ratios. Precursor particles could be obtained with various sizes from 2 to 10 μm by controlling concentrations of the solutions and the average size of 2 μm of precursors were selected for further steps. After heat treatment of precursors in air, Nd and Fe oxides were formed through desalting procedure, followed by reduction processes in Hydrogen (H_2) atmosphere and with Calcium (Ca) granules in Argon (Ar) successively. Moreover, diffusion between Nd and Fe occurred during Ca reduction and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ particles were formed. With Ca amount added to particles after H_2 reduction, intrinsic coercivity was changed from 1 to 10 kOe. In order to remove and leach CaO and residual Ca, de-ionized water and dilute acid were used. Acidic solutions were more effective to eliminate impurities, but Fe and Nd were dissolved out from the particles. Finally, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ magnetic particles were synthesized after washing in de-ionized water with a mean size of 2 μm and their maximum energy product showed 9.23 MGOe.

Keywords: Magnetic materials, Nd-Fe-B magnetic powder, Magnetic properties, Reduction/diffusion process, Washing

1. 서 론

Nd-Fe-B계 자성재료는 우수한 자기적 특성을 배경으로 최근 하이브리드 및 전기자동차와 같은 친환경 자동차의 구동모터와 풍력발전용 발전기 등의 수요증가와 함께 연구개발에 많은 투자와 노력이 이어지고 있다[1-3]. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 자성분말은 전통적인 분말야금법이나 급냉법을 통하여 제조가 되고 있는데, 상기 두 제조방법은 부가적인 에너지 소모와 고순도의 초기물질 사용 등에 의한 제조비용 상승이 단점으로 지적되어 오고 있다. 합성된 분말들은 서로 강하게 응집이 되어 있는데다 적절한 외부자장의 인가없이 자화용이축으로 배열하기가 쉽지 않다[4]. 분말들은

수소처리에 의해 또는 젯밀 등을 통해서 분리되어 질 수 있으나[5], 수소처리의 경우 수소가 합금 구조안에 침입형으로 확산되거나 최종분쇄 과정에서의 산화발생[6] 등을 반드시 고려하여야 한다.

환원/확산 공정[7, 8]은 이미 수 십년 전 SmCo 형태의 자석을 제조하는데 적용되었으며, Nd-Fe-B[3] 또는 여타 희토류계 합금[9-14]에도 응용이 되고 있다. 환원/확산 공정은 상대적으로 매우 저렴한 희토류계 산화물을 시초물질로 활용가능 하므로 제조비용을 줄일 수 있는 장점을 보유하고 있어 최근 희토류 가격 상승 및 불안정한 수급 현실에 비추어 응용이 확대될 수 있는 공정으로 볼 수 있다. Nd-Fe-B계 자성소재의 합성에 있어서는 Nd_2O_3 [15-

*Corresponding Author : Dong soo Kim, TEL: +82-55-280-3609, FAX: +82-55-280-3289, E-mail: dskim@kims.re.kr

18], NdCl_3 [19-21], Fe_2O_3 , Fe salt[18], B 등의 다양한 형태가 시초물질로 가능하며, 환원제로는 Ca 또는 CaH_2 가 사용 가능하다.

Lin[18] 등은 Nd-Fe-B계 분말합성에 기계적 밀링과 초기에 미립분말을 사용하지 않고 환원/확산과 화학적 세정 처리를 결합한 새로운 공정을 제안하였다. 시초 미립분말의 사용은 환원/확산공정에서 반응온도와 반응시간을 저감시키고 최종 합금분말의 성장을 억제할 수 있다고 알려져 있다.

본 연구에서는 분무건조법을 통하여 Nd-Fe-B 합금 전구체 분말을 제조한 후 환원/확산 공정 및 세정 처리를 수행하는 방식을 채택하였다. 희토류(Nd)염, 철염 그리고 붕산을 정량적인 비율로 용해시켜 분무건조함으로써 2~10 μm 의 전구체 분말을 제조한 후 탈염처리를 위한 디바인딩, 밀링, 수소환원, 칼슘 환원/확산 그리고 세정 등의 일련과정을 통해 최종 분말을 합성하게 되는데 칼슘 그레놀을 활용한 환원/확산과 세정이 그 핵심공정이라고 볼 수 있다.

따라서, 최종 합성된 분말의 자기적 특성에 크게 영향을 미치는 환원/확산 및 세정공정에 대한 보다 체계적인 연구를 통하여 제 특성을 향상시키고, 합성된 분말의 결정상, 형상 및 미세구조, 자성특성 등을 고찰하였다.

2. 실험방법

분무건조법은 용액을 노즐 또는 회전체를 통해 분사하면서 열풍을 반응용기내로 불어 넣어 용매를 증발시키고 원심력을 통해 분리하여 구형의 입자를 합성하는 공정이다. 본 연구에서 Nd-Fe-B 분말의 합성을 위한 시초물질로서 $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 를 활용하여 정량적인 무게비로 칭량한 후 탈이온수(Deionized water)에 용해하여 준비하였다. 이 용액을 250°C의 열풍이 도입되는 반응용기내로 정량펌프를 통해 20 mL/min의 양으로 공급하였고, 노즐을 통해 분사된 용액은 원심력으로 반응용기 내부 벽을 따라 회전하면서 분리되어 반응용기 아래에 설치된 수집조에 모이도록 하였다.

포집된 전구체 분말들은 800°C에서 2 시간 동안 열처리를 통해 분말상에 함유되어 있는 휘발성 성분을 제거하여 네오디뮴과 철의 산화물 형태로 제조하여 준비하였다. 열처리 후 응집된 상태의 산화물 분말을 직경 5 mm의 철계 불과 혼합한 후 볼밀링 공정을 활용하여 미세화 및 분리과정을 수행하였다. 밀링처리된 산화물 분말들은 수소분위기, 800°C, 2 시간의 열처리를 통해 환원과정을 거치게 되고, 이 때 산화철은 $\alpha\text{-Fe}$ 로의 환원이 이루어졌다. 다음 단계로 환원력이 우수한 칼슘과 혼합하여 1000°C에서 열처리함으로써 분말상에 남아있는 네오디뮴 산화물을 환원

시키고, 동시에 철과의 확산반응을 유도하여 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 결정상을 합성하였다. 칼슘은 남아있는 네오디뮴과의 반응을 고려한 정량적인 비율을 계산하고 열처리 중 손실을 감안하여 과량을 첨가하였고, 수소환원 처리된 분말과 기계적 혼합 후 적당한 크기로 성형하여 아르곤 분위기에서 열처리를 수행하였다. 칼슘을 이용한 환원/확산 공정까지 마친 시편은 세정과정을 통해 칼슘을 제거하고 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 분말을 수거하는 과정을 거치게 되는데, 칼슘은 물과의 반응성이 매우 우수하므로 초음파 교반을 해 주면서 탈이온수를 사용하여 수세를 수행하였다. 산화칼슘과 잔존하고 있는 칼슘은 물과 격렬하게 반응하여 아래와 같은 반응[7, 8]을 거치게 되고, 수세과정은 1회당 30분 이내로 맑은 용액이 될 때까지 여러 회를 반복해 주었다.

수세를 마친 분말을 묽은 초산용액에서 세정과정을 1~2 회 반복하였고 아세톤 세척 후 진공중에서 건조하였다. 합성된 최종 분말은 X-선 회절(D/Max-2500, Rigaku, Japan)을 통해 결정구조를 조사하였고, 전자현미경(JSM-5800, Jeol, Japan)으로 형상 및 입도측정을, 그리고 시료진동식 자력계 (vibrating sample magnetometer, Lake shore, USA)로 자기적 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

각 실험단계에서 얻어진 분말의 X-선 회절패턴을 그림 1에 나타내었다. 최초 분무건조법을 통해 합성된 전구체는

Fig. 1. XRD patterns of the particles obtained after spray drying, debinding, ball milling, H_2 reduction and reduction/diffusion (R/D) with Ca.

Fig. 2. SEM images of particles of (a) after spray drying, (b) after debinding, (c) after ball milling, (d) after reduction/diffusion with Ca.

비정질상을 갖는 구형의 분말로서 직경 2-10 μm 의 크기 (그림 2(a))를 나타내었다. 비정질상의 전구체 분말은 디바인딩 열처리를 거쳐 함유된 휘발성 성분들이 제거되고 Nd와 Fe의 산화물 형태로 변환되었다. 디바인딩 공정은 온도의존성이 크며, 750-900°C 사이에서 휘발성 물질이 모두 제거되고 안정한 산화물을 형성하게 되는데, 본 연구에서는 800°C에서 2 시간의 열처리를 수행하였다. 1000°C 이상의 온도에서는 결정성장과 더불어 Fe-B가 형성되어 후 단계 처리에 악영향을 미치게 된다.

볼밀링 공정은 불순물이 제거된 산화물 입자의 미세화 및 분산을 목적으로 도입되었는데, 자체 제작된 치구를 사용하여 철계 불과 분말을 혼합하여 치구내부를 진공상태로 한 후 40 시간 작업을 수행하여 그림 2(c)에 나타낸 바와 같이 잘 분산된 균일한 입자를 얻었다. 다음 단계로 수소 분위기에서 환원반응을 수행하였는데, 반응 후 Fe 산화물은 $\alpha\text{-Fe}$ 로 환원된 것을 X-선 회절패턴에서 확인할 수 있었다.

환원/확산 반응에 대해 각 반응이 일어나는 온도영역을 알아보기 위해 수소환원 공정을 마친 분말을 TG-DTA를 사용하여 분석한 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 750°C 부근에서 고상의 일부 Ca이 환원반응을 시작하고 있음을 보이며, 840°C에서의 큰 흡열반응이 발생하는 것은 Ca이 용융하여 용융 Ca이 Nd_2O_3 와 환원반

Fig. 3. TG-DTA curve of particles obtained from reduction in H_2 atmosphere.

응을 하는 것으로 판단되었다. 따라서, 900°C이상에서 본격적인 환원반응을 유도하여 용융 Ca이 산화물과 반응하여 CaO를 형성함을 짐작할 수 있었다. DTA 결과에서 1100°C 이상의 온도에서는 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상이 용융되어 흡열반응이 발생하는 것으로 미루어 환원/확산 반응은 900°C~1100°C 사이의 온도에서 실시하여야 할 것으로 사료되었다.

본 실험에서는 수소 환원과정을 거친 분말을 칼슘 그레놀과 혼합하여 가압성형한 후에 아르곤 분위기에서 1000°C, 3 시간의 환원/확산 공정을 수행하였다. 앞서 기술한

Fig. 4. Effect of Ca amount on coercivity after reduction/diffusion process.

바와 같이 환원제로 사용된 Ca은 환원/확산 공정 중 손실이 발생하므로 Nd의 환원에 필요한 이론적인 양보다는 과량으로 첨가해 주어야 하나, 그 첨가량이 많을 경우, Nd의 확산반응을 저해하고 세정단계에서 미반응 잔류 Ca의 분해반응 및 장시간의 세정을 요구하게 되므로 Ca의 첨가량은 매우 중요하다. 환원제로 Ca 또는 CaH_2 를 사용시, 대상분말 대비 첨가량에 따라 환원/확산 후 분말의 자기적 특성이 현저히 달라지며, 첨가량이 증가될수록 세정 후 최종분말의 제 특성이 크게 저하되는 경향을 나타내었다 [18, 22]. 따라서, 본 연구에서는 Nd_2O_3 의 환원에 소요되는 Ca의 양을 고려하여 수소환원된 분말의 질량대비 첨가하는 Ca의 질량비 (Ca의 질량/수소환원 분말질량)를 1.0에서부터 0.2까지로 변화시켜 가면서 제 특성을 고찰하였다.

보자력의 경우, 그림 4에 나타난 바와 같이 Ca의 질량비를 줄여감에 따라 증가하다가 0.2에서 감소하는 경향을 나타내었는데, 질량비 1.0에서는 불순물인 비자성상의 CaO와 잔류 Ca에 의해 그 값이 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 의 특성치에 비해 작게 나타나는 것으로 판단되었다. 질량비를 1에서 0.5로 감소시켰을 때 약간의보자력이 상승되는 양상을 나타내었고, 질량비 0.4에서 급격히 증가하여 10 kOe의 보자력을 보였는데, 이는 Ca과 Nd_2O_3 가 정량적으로 반응하면서 잔류하는 불순물의 양이 현저히 감소되어 주상인 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 에서 발현되는 것으로 사료된다. 그리고, 질량비 0.2에서는 첨가된 Ca 량이 Nd_2O_3 의 환원에 필요한 양에도 미치지 못하여 환원되지 않은 Nd_2O_3 가 잔류하고 있어 자기적 특성이 저하되는 것을 알 수 있었다. 결국 환원/확산 단계에서 요구되는 Ca의 양은 Nd_2O_3 환원에 필요한 최소량이 가장 적정하며, 본 연구에서는 질량비가 0.4에서 최적조건임을 알 수 있었다. 또한, 각 조건에서의 CaO와 Ca에 대한 X-선 회절패턴을 분석한 결과, 잔류 Ca의 경우 피

Fig. 5. XRD patterns with Ca amount in reduction/diffusion process.

Fig. 6. Hysteresis loop of (a) Ca/powder = 1.0, (b) Ca/powder = 0.4.

크세기가 점차 감소되어 질량비 0.4에서는 검출되지 않았고 CaO 피크만이 측정되었다(그림 5). 결론적으로 본 실험에서의 자기이력곡선 및 X-선 회절패턴 결과로 보아 0.4의 질량비에서 정량적인 반응이 이루어지는 것으로 판

Fig. 7. EDS analysis of particles and elemental analysis in washing solutions : (a) particles after washing with DI water, (b) particles after washing with dilute acetic acid, (c) ionic concentrations in washing solutions by ICP-AES.

단하였다.

세정은 환원/확산 단계에서의 부산물인 CaO와 잔류 Ca를 제거함으로써 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 분말을 분리하는 중요한 공정으로 적절한 세정용액의 선정, 세정시간 및 분말의 산화억제 등 그 변수가 많아 매우 주의를 요하는 마무리 공정이라고 할 수 있다. 반응식 (1)과 (2)에 제시한 바와 같이 CaO와 Ca는 물과 반응성이 강하여 쉽게 분해되어 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 형성하게 되는데, 따라서 물은 기타 유기 세정용액 대비 저비용, 고효율 측면에서 가장 유리한 세정용액이라고 할 수 있다. 그림 6에 환원/확산 분말의 질량대비 첨가하는 Ca의 질량비가 1.0인 경우와 본 연구에서 최적이라고 판단되는 0.4인 경우의 수세 전·후 자기적 특성을 각각 나타내었다. 두 경우에 있어서 보자력 및 잔류자화 측정값의 큰 차이를 나타내는 이유로는, 환원/확산을 위하여 첨가되는 Ca의 양이 많을수록 CaO와 잔류 Ca의 제거가 어려운데다 수세를 여러 번 수행하는 동안 물속의 용존산소에 의한 분말의 산화를 들 수 있다. 또한, Ca 잔류량이 많을 경우는 반응식 (2)에서 보는 바와 같이 수소 가스 발생이 동반되고 수소 친화력을 가진 B와 결합되면서 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 격자안에 수소가 침투되어 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_x$ ($x=1\sim5$) 형태의 화합물이 생성될 가능성도 배제할 수 없다.

Ca가 과량으로 첨가되었을 경우, 본 실험에서의 결과를 토대로 질량비 0.5이상에서는 효율적인 세정을 위하여 수세 후 약산을 이용한 산세과정이 요구되는데 초산이 가장 일반적으로 활용되어져 왔다. 2.0 % (v/v)의 초산을 제조하여 산세를 수행하였을 때, 그림 7-(a) 및 (b)에서와 같이 수세과정에서 제거되지 않고 남아있던 Ca이 모두 제거되는 반면, 산세 중 Fe와 소량의 Nd가 용출되어 나오는 것을 확인할 수 있었다(그림 7-(c)). Fe의 용출을 제어하기 위해 인산용액을 사용한 경우에도 Fe 용출량이 감소되기는 하

였으나, Fe와 Nd 모두 산세과정 중 용출되는 현상을 막을 수는 없었다. 예상된 바와 같이 산세 후 자기적 특성 또한 수세 후보다 더욱 저하된 결과를 나타내었다.

본 연구에서 환원/확산 공정 및 세정공정은 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 분말의 합성에서 가장 중요한 공정들로서 환원/확산 단계에서 사용되는 Ca은 이후 세정단계에도 영향을 미치므로 최적 첨가량의 선정 시 세정용액 및 세정시간 등을 함께 유기적으로 고려하여야 한다. 특히, 세정공정은 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 분말이 산화에 취약하고, 산성용액에서 조성원소들의 용출 현상이 동반되므로 그 특성을 더욱 향상시키기 위해서는 수세단계에서의 용존산소 제거 및 새로운 유, 무기 세정용액 개발이 필요하다고 사료된다.

4. 결 론

분무건조법을 통해 제조된 전구체 분말을 활용하여 디바인딩, 볼밀링, 수소환원, Ca을 이용한 환원/확산 및 세정 등의 일련의 공정들을 거쳐 최종적으로 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 경자성 분말을 합성하였다. 수소 환원된 분말의 열분석을 통해 환원/확산 공정을 설계하고 첨가되는 Ca의 양론적 비를 조절하여 그 영향을 고찰해 본 결과, 환원/확산 후 불순물로 존재하는 CaO와 잔류 Ca의 양이 보자력과 잔류자화치의 변화 및 후 세정단계에도 큰 영향을 미침을 확인할 수 있었다.

본 연구에서 얻어진 Ca 첨가량은 0.4의 질량비에서 최적임을 알 수 있었고, 이 때 잔류 Ca 및 Nd_2O_3 는 X선 회절패턴에서 나타나지 않았으며, 환원/확산 후 보자력은 10 kOe, 잔류자화는 50 emu/g을 나타내었다.

이 분말을 탈이온수를 이용하여 수세처리를 수행하였을 경우, 보자력이 8 kOe로 감소를 보인 반면 잔류자화 및 최

대자화치가 증가되는 경향을 보였으며, 이 때 최대에너지 적은 9.23 MGOe로 계산되었다.

감사의 글

본 연구는 지경부/산업기술연구회의 협동연구사업 일환인 “국내산 합희토류광으로부터 희토류소재 제조기술 개발사업”의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

- [1] D. Kim and J. Yu: J. Kor. Powd. Met. Inst., **17** (2010) 81 (Korean).
- [2] L. Yang: Proc. of the 19th International workshop on HPMa and their applications, (2006) 1.
- [3] Y. Kaneko: Proc. of the 16th workshop on rare earth magnets and their applications, (2000) 83.
- [4] H. Oesterreicher: Proc. 4th Int. Symp. on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth Transition Metal Alloys, Dayton, (1985) 705.
- [5] B. D. Cullity: Introduction to magnetic materials, (1972) 337.
- [6] H. W. Kwon and J. H. Yu: J. Kor. Mag. Soc., **22** (2012) 85.
- [7] R. E. Cech: J. Metals, **26** (1974) 32.
- [8] C. Herget: Metal Powder Rep., **41** (1987) 438.
- [9] Y. Okajima, T. Tsugita, T. Takechi and S. Okada: US Patent 4681623 (1987).
- [10] G. J. Qi, M. Hino and A. Yazawa: Materials Transaction, **31** (1990) 463.
- [11] M. Z. Su, S. F. Liu, X. L. Qian and J. H. Lin: J. Alloys Compounds, **249** (1997) 229.
- [12] T. Y. Liu, W. C. Chang, C. J. Chen, T. Y. Chu and C. D. Wu: IEEE Trans. Magn., **28** (1992) 2593.
- [13] J. H. Lin, S. F. Liu, X. L. Qian, J. M. Bai and M. Z. Su: J. Alloy. Compd., **238** (1996) 113.
- [14] Q. M. Cheng, J. H. Lin and M. Z. Su: Solid State Commun., **106** (1998) 455.
- [15] S. Kramp, M. Feri, P. Ezekwenna and J. C. Joubert: J. Magn. Magn. Mater., **157** (1996) 73.
- [16] S. Ram and J. C. Joubert: Appl. Phys. Lett., **61** (1992) 613.
- [17] E. Claude, S. Ram, I. Gimenez, P. Chaudo, D. Boursier and J.C. Joubert: IEEE Trans. Mag., **29** (1993) 2797.
- [18] J. H. Lin, S. F. Liu, Q. M. Cheng, X. L. Qian, L. Q. Yang and M. Z. Su: J. Alloy. Compd., **249** (1997) 237.
- [19] G. F. Sun, J. F. Chen, W. Dahl, H. J. Klaar and W. G. Burchard: J. Appl. Phys., **64** (1988) 5519.
- [20] T. Y. Liu, C. J. Chen, C. H. Lin and W. C. Chang: J. Appl. Phys., **70** (1991) 6612.
- [21] C. J. Chen, T. Y. Liu, Y. C. Hung, C. H. Lin, S. H. Chen and C. D. Wu: J. Appl. Phys., **69** (1991) 5501.
- [22] C. W. Kim, Y. H. Kim, H. G. Cha and Y. S. Kang: Phys. Scripta, **T129** (2007) 321.