

환원확산법을 이용한 영구자석제조용 *Nd-Fe-B*계 미세분말 제조

전동민, 최영석, 노재철, 윤대호, 서수정

성균관대학교 금속공학과, 경기도 수원시 천천동 300

요 약

환원확산법은 저렴한 Nd 산화물을 환원제를 이용하여 환원시키고 환원된 Nd가 Fe, FeB와 확산하여 주상인 $Nd_2Fe_{14}B$ 가 만들어지는 공정으로 환원제로 사용된 CaO나 미반응 Ca 및 잔존 산소함량을 조절하는데 어려움이 있어 아직까지는 상업되지 못하고 있는 실정이다. 본 연구에서는 환원확산법을 이용하여 *Nd-Fe-B*계 영구자석에 사용될 미세분말을 제조하고 그 자기적 특성을 관찰하였다.

1. 서 론

최근 전기, 전자, 기계분야의 산업이 급속도로 발달하면서 고성능 자석에 대한 수요가 급증하고 용도도 매우 다양해지고 있다. 그 중 *Nd-Fe-B*계 영구자석 재료는 현재 최고의 자기적 성질을 나타내고 있으며 [1,2], 이 재료가 갖는 높은 자기적 특성은 높은 자기적 이방성을 갖는 주상인 $Nd_2Fe_{14}B$ 상과 이 주상을 자기적으로 분리시켜주는 비자성상인 Nd-rich상의 적절한 혼합에 의해 자기적 특성을 극대화시킬 수 있다.

이와 같은 *Nd-Fe-B*계 재료의 제조는 급속응고법[3]과 분말소결법[4]에 의해 제조되었으나 급속응고법을 이용한 경우의 본드자석은 대량생산이 어렵고 특성이 떨어지며, 분말소결법을 이용한 경우의 소결자석은 미분쇄 공정중 산화의 위험성이 높고 균일한 입자를 얻기가 힘들다. 또한 두 공정 모두 고가의 금속 Nd를 사용하므로 보관과 순도의 문제로 인해 자기적 특성에 한계를 나타내고 있다. 따라서 보다 쉽게 자석분말을 제조하고 우수한 자기적 특성을 나타낼 수 있도록 분말의 입도 분포와 형상의 조절이 가능하고 상대적으로 가격이 저렴한 순도 높은 Nd 산화물을 이용하여 높은 자기적 특성을 갖는 재료를 제조할 수 있는 환원확산법(Reduction-Diffusion Method)에 대한 연구가 최근 시도되고 있다[5,6]. 환원확산법은 Nd 산화물을 금속 Ca을 이용하여 환원시키고 이 환원된 Nd가 Fe, FeB와의 확산반응에 의해 $Nd_2Fe_{14}B$ 상과 Nd-rich상을 형성시키는 공정이지만, 환원제로 사용된 금속Ca이 환원된 CaO, 미반응 Ca, 수화물 및 잔존 산소 함유량을 제거하는데 어려움이 있어 상업화되지 못한 상태이다.

본 연구에서는 우수한 자기적 특성을 가지는 소결자석의 제조에 이용될 수 있는 영구자석용 분말재료를 환원확산법을 이용하여 제조하려는 것을 목적으로 하였으며, 원료 분

64 환원확산법을 이용한 영구자석제조용 Nd-Fe-B계 미세분말 제조

말들을 최적의 조건으로 혼합 및 환원확산 반응을 통하여 Nd₂Fe₁₄B상의 형성 분율을 향상시키고자 하였다. 또한 제조된 분말재료의 자기적 특성 및 미세구조의 변화를 고찰하였다.

2. 실험방법

Nd₁₅Fe₇₇B₈을 목적조성으로 하여 진공중에 보관된 Nd₂O₃, Fe, FeB 분말들을 Glove box 내에서 무게를 측정 후 Ball milling을 이용하여 100rpm 이하의 회전속도로 24시간 이상 분말을 혼합하였다. 혼합된 분말과 Ca을 다시 혼합하고 저탄소강 Boat에 넣은 후 진공챔버로 장입하였다. 환원확산반응은 아르곤 분위기하에서 실행되었다.

환원확산 반응을 일으킨 잉곳으로 부터 일부 시편을 채취하여 Vibrating sample magnetometer (VSM)와 Magnetothermal analysis(TMA)을 이용하여 자기적 성질을 분석하였고, SEM/EDS을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. 나머지 시료는 Ball Mill을 이용하여 파쇄하고 미세하게 파쇄된 분말들은 탈이온수를 이용하여 수처리하였다. 수처리 공정은 본 연구에서 가장 중요한 부분이며, 환원확산법이 상업화되지 못하는 가장 큰 이유이기도 하다. 따라서 본 실험실에서는 특별한 수처리 장비를 고안하여 최단시간에 수처리를 마쳤다. 수처리시 중요한 것은 CaO와 미반응 Ca을 최대한 제거하면서 잔존하는 산소의 양을 줄이는 것이므로 초음파 세척 장비는 충분한 효과가 있었다. 수처리를 마친 분말은 진공중에서 건조되었다.

본 연구에서 이용한 환원확산 반응식은 다음과 같으며, 표 1에는 이의 실험조건을 나타내었다.

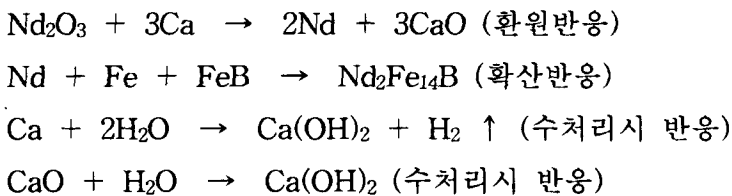


Table 1 Experimental condition of reduction-diffusion method.

목적 조성	Nd ₁₅ Fe ₇₇ B ₈
원료분말 혼합비	Nd ₂ O ₃ ×1.1+Fe×1+FeB×1+Ca×1.5
반응 온도	800℃ ~ 1100℃
반응 시간	2 hr
냉각 속도	furnace cooling
작업 분위기	Ar atmosphere
수세 방법	DI water / Ultrasonic washer system

건조된 분말은 수처리 후의 자기적 특성을 VSM과 TMA를 이용하여 분석하였고, 환원 확산 반응의 정도를 XRD를 이용하여 분석하였으며, ICP를 이용하여 조성을 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 칼슘의 증가에 따른 잔류 α -Fe의 변화를 나타낸 결과이다. 칼슘의 양이 증가할수록 잔류하는 α -Fe는 감소한다. 칼슘을 1.3배 이상 첨가하였을 때는 3% 미만의 양호한 잔류 α -Fe 양을 얻을 수 있었으며, 이것은 환원제로 사용된 칼슘의 순도나 보존상태에 따라 환원확산 반응에 영향을 미친다고 생각한다. 또한 너무 많은 양의 칼슘이 첨가되었을 경우는 수세도중 제거의 어려움과 Nd-rich 상으로 고용될 우려가 있으므로 안정적인 환원확산반응을 위해서는 1.5배 정도의 칼슘을 첨가해야 한다.

그림 2는 온도에 따른 잔류 α -Fe의 변화를 나타낸 결과이다. 온도가 증가함에 따라 잔류하는 α -Fe의 양은 감소하고 있으며, 900°C 이상의 온도에서는 5% 미만의 양호한 잔류 α -Fe 양을 나타내고 있다. 그러나 850°C에서는 충분한 환원확산 반응이 일어나지 못하고 있는데 이것은 칼슘의 용융점이 보통 850°C 부근이므로 환원반응이 충분히 발생하지 못한 것으로 생각되며 SEM과 EDS를 통해서도 확인할 수 있었다.

그림 3 (a)와 (b)는 R-D반응온도에 따른 보자력과 포화자화값의 변화를 나타낸 결과이다. 보자력 값의 변화는 낮은 온도에서는 연자성 상인 잔류 α -Fe의 양이 많이 존재하므로 낮은 보자력 값을 나타내고 있으며 950°C에서 가장 높은 약 8 kOe 정도의 값을 나타낸 후 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있는데 이것은 온도가 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가하여 보자력 값이 감소하는 것으로 생각된다. 포화자화 값의 변화는 수처리 후에 약 11~12 kG 정도의 값을 나타내고 있으며 900°C까지는 감소하는 경향을 나타내고 있는데 이것은 잔류하는 α -Fe 양의 감소에 의한 것으로 생각되며 그 이상의 온도에서 증가하는 경향을 나타내는 것은 환원확산 반응이 어느 정도 이상 일정하게 일어나고 Nd₂Fe₁₄B 상의 형성분율이 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

SEM을 통해서도 온도에 따른 미세구조의 변화를 관찰하였으며, 800°C의 낮은 온도에서는 Nd₂Fe₁₄B 상의 내부에 미반응 잔류 α -Fe를 확인할 수 있었고 온도가 증가함에 따라 그 양이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

환원확산법을 이용하여 Nd-Fe-B계 영구자석제조용 미세분말을 제조해본 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 온도에 따른 환원확산 반응은 900°C 이상에서 5% 미만의 양호한 잔류 α -Fe 양을 얻을 수 있었으며, 온도가 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가함을 알 수 있었다.
- 2) 온도에 따른 환원확산 반응은 950°C에서 가장 양호한 $\mu H_c = 8.3$ kOe의 값을 나타내었

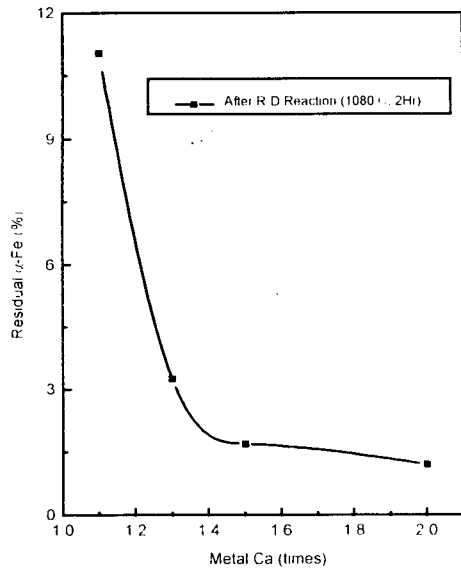


Fig. 1 Variation of Residual α -Fe with Ca content.

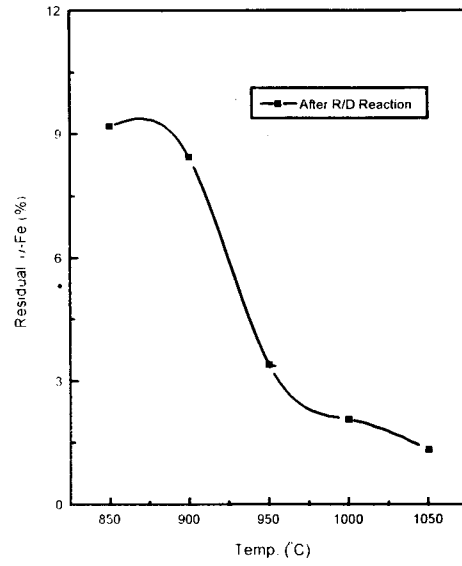
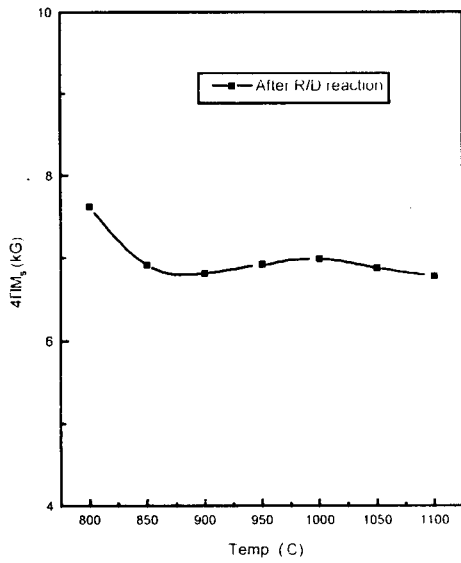
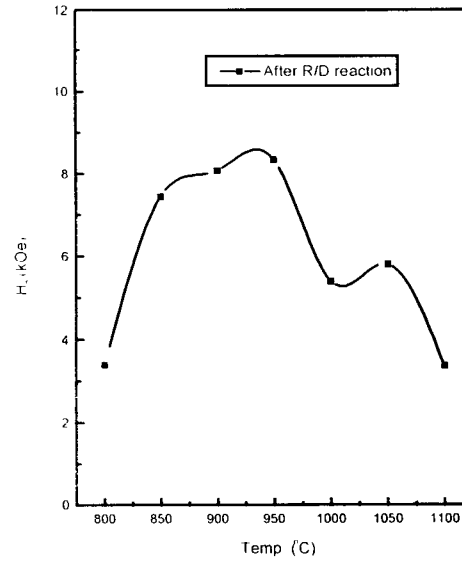


Fig. 2 Variation of Residual α -Fe with R-D Temperature.



(a)



(b)

Fig. 3 Variations of 4/7Ms and iHc with R-D Temperature

으며, 이 반응물을 1040°C에서 2시간 소결한 결과 $iH_c = 9.97$ kOe의 값을 나타내었다.

참고문헌

- [1] M. Sagawa, S. Fujimura, M. Togawa, J. Appl. Phys, 55, 2083 (1984)
- [2] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, F. E. Pinkerton, J. Appl. Phys, 55, 2078 (1984)
- [3] N. C. Koon, B. N. Das, J. Appl. Phys, 55, 2063 (1984)
- [4] G. C. Hadjipanayis, Appl. Phys. Lett, 43, 797 (1983)
- [5] C. S. Herget, Mat. Pow. Rep, 42, 438 (1987)
- [6] Zhou, Shouzeng, Li Lin, Zhang Lidong, J. Magn. Magn. Mater, 54-57, 521 (1987)