

R-D & HDDR Process에 의한 Nd-Fe-B계 희토류 이방성 본드자석재료의 제조에 관한 기초연구(I)

조선미 · 송창빈 · 조통래*

공주대학교 공과대학 신소재공학부

*충남대학교 공과대학 재료공학부

Basic Study on the Production of Nd-Fe-B System Rare Earth Anisotropic bonded Magnet Materials by the R-D & HDDR Process(I)

Sun Mi Cho, Chang Bin Song and Tong Rae Cho*

Department of Materials Engineering, Kongju National University, Kongju, Korea

*School of Materials Engineering, Chungnam National University, Taejeon, Korea

(2000년 10월 11일 받음, 2001년 7월 4일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구는 R-D & HDDR process를 적용해서 Nd-Fe-B계 희토류 이방성 본드자석의 제조를 위한 기초 데이터를 확보할 목적으로, 환원확산법을 사용해서 Nd-Fe-B계 자석합금분말을 제조하는 데 필요한 금속 Ca에 의한 Nd₂O₃의 환원반응과 Fe-B합금분말중에서의 Nd확산반응을 조사하였다. 그 결과 Nd₂O₃의 환원시 필요한 최적의 Ca첨가량은 1000℃에서 1h동안 R-D 반응후 Nd 및 B 원소의 수율관계로부터 이론당량의 1.3배정도가 적당인 것으로 나타났다. 또한 Fe-B합금분말중에 Nd의 확산과 관련된 XRD의 분석결과에 따라 완전한 균질화를 위해서는 1100℃에서 45min정도의 R-D반응이 필요하였으며, R-D반응에 대한 Nd의 수율도 그 조건에서 최대로 얻어졌다. 그리고 수세후의 최종 분말시료중에 잔류하는 Ca 및 O₂량을 ICP발광분석 및 산소 분석기에 의해 분석한 결과, 각각의 함유량은 0.17 및 0.42wt% 정도가 검출되었다.

Abstract This study was carried out to obtain a basic data on the production of the Nd-Fe-B system rare earth anisotropic bonded magnet by R-D & HDDR process. The reduction reaction of Nd₂O₃ by metallic Ca and the diffusion reaction of Nd into Fe-B alloy powder were investigated for the production the Nd-Fe-B alloy powder. We concluded that a proper quantity of metallic Ca was about 1.3 times of theoretical equivalent from the yields of Nd and B after the R-D reaction at 1000℃ for 1h. In the XRD analysis the diffusion reaction of Nd into the center of Fe-B alloy powder for the completed homogenization was required through about 45min at 1100℃ for the R-D reaction, and also the maximum efficiency on the yield of Nd was obtained with such a condition. Residual Ca and oxygen contents of the final powder sample after washing were detected in 0.17wt% and 0.42wt% by ICP and oxygen analyzer, respectively.

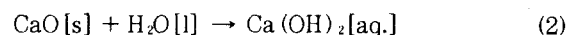
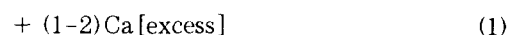
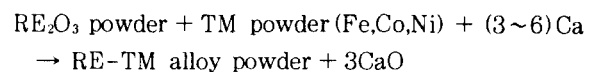
Key words : reduction and diffusion process, hydrogenation, disproportionation, desorption and recombination, transition metal, rare earth, metal calcium, neodymium oxide

1. 서 론

최근 고성능 희토류 영구자석재료는 다른 alnico나 fer-rite 자석재료에 비하여 매우 고가이지만, 그 자기적 특성 때문에 가정 및 산업용의 전기·전자기기의 고성능화는 물론 소형화 및 경량화를 위해 수요가 나날이 증가하고 있다.¹⁾ 한편 희토류영구자석의 제조법으로 개발된 환원·확산법(이하 R-D process로 약한다)은 희토류원소를 포함하는 기능성재료(영구자석재료; SmCo₅, Nd₁₅Fe₇₇B₈ 및 광자기(MO)타겟재료; Tb-Fe-Co alloy, 수소저장재료; LaNi₅)의 경제적이고도 효율적인 제조법으로서, 일본 등의 외국에서는 대부분 이 프로세스를 채택하고 있다. 그러나, 아직 환원확산 반응에 대한 메카니즘 등에는 불확실한 점이 많은 것으로 알려져 있을 뿐만 아니라, 더욱이 이 프로세스에 대한 기술적인 knowhow는 대부분 외국 제조사들로부터 일

체 보고되지 않고 있으며, 단지 국내의 몇몇 대학에서 행한 기초연구의 데이터만 보고되어 있는 실정이다.^{2~17)}

R-D process는 일반적으로 출발원료로서 비교적 저렴한 희토류산화물(RE₂O₃)과 Fe, Co, Ni 등의 천이금속(TM: transition metals) 분말을 금속 Ca 칩(혹은 CaH₂)과 혼합해서 비교적 낮은 온도(1000~1200℃)로 가열함으로써 환원(reduction)과 확산(diffusion)반응을 동시에 발생시켜 목적하는 합금분말을 얻는 프로세스이다. 다음은 R-D반응과 생성된 과잉의 CaO 및 Ca를 제거하는 반응을 나타낸 것이다.



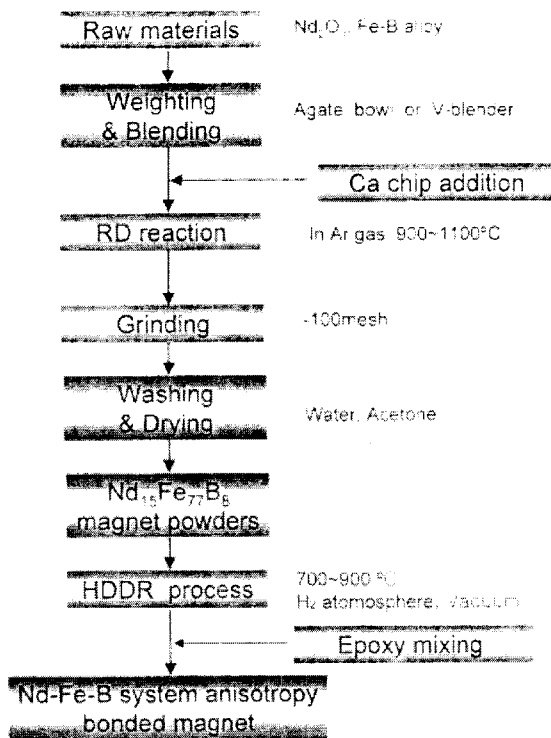


Fig. 1. A propositional flow sheet for production of Nd-Fe-B system anisotropy bonded magnet materials by the R-D & HDDR process.

본 연구에서는 우선 R-D process에 의해 Nd-Fe-B계 자석합금분말을 제조할 목적으로, 현재 Nd-Fe-B계 희토류 영구자석중에서 자기적 특성이 우수한 것으로 알려진 Nd₁₅Fe₇₇B₈조성을 선택해서 금속 Ca에 의한 Nd₂O₃의 환원반응, R-D반응조건, R-D반응후 Ca의 제거, 합금의 균질화처리 등을 주로 검토하였으며 그 기초적인 실험결과를 제시한다. 또한 이방성 본드자석을 위한 HDDR 실험결과 및 자기적 특성에 관련된 데이터는 차보에 보고할 것이다.

2. 실험 방법

Fig.1은 본 연구에서 수행한 실험순서를 나타내었다. 실험에 사용한 시료는 순도 99.9%의 Nd₂O₃분말, Fe-B분말 (-325mesh), 즉, R-D반응에 있어서 특히 확산반응 및 균질화처리조건 등을 단축시킬 목적으로 목표조성 (Nd₁₅Fe₇₇B₈)에 상당하는 98wt%-2wt%B합금을 Ar분위기 중에서 고주파유도로를 이용해서 용해한 후, 조분쇄하여 재차 planetary ball-mill을 사용해서 325mesh이하로 미분쇄하여 R-D실험에 사용하였다. 그리고 금속 Ca는 순도 98%의 칩상 (3~5mm)의 것을 사용하였다. 소정량 천평한 분말 시료는 agate제 막자사발로 혼합한 후, Ca과 함께 Ta도가니에 넣고, 실리카겔과 Cu칩을 통과시켜 탈수 및 탈산소한 Ar분위기에서 소정온도와 시간으로 R-D실험을 행하였다.

R-D반응후 얻어진 시료는 agate제의 막자사발로 100mesh이하로 분쇄하여 XRD분석에 의해 생성된 합금상을 관찰하였으며, 몇몇의 시료는 수지에 마운팅, 미세연마 및 에칭하여 광학현미경 (OM), 전자현미경 (EDX) 등으로

확산상태를 관찰하였다. 또한 일부의 시료에 대해서는 생성된 CaO를 제거하기 위하여 막자사발로 -100mesh까지 분쇄하여 수세후, 산소분석 및 ICP발광분석에 의해 합금조성의 정량분석을 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 R-D반응에 있어서 금속 Ca에 의한 Nd₂O₃의 환원 일반적으로 R-D process에 있어서 희토류산화물 (RE₂O₃)의 환원제로 사용되는 금속 Ca의 양은 휘발손실을 고려해서 이론당량의 1.5~2.0배정도를 사용하는 것으로 알려져 있다.²⁾ 예를들면, Sm₂O₃+Co(Fe,Cu,Zr) + (0~2)Ca의 R-D반응의 경우에 이론 당량의 1.5Ca정도면 충분한 것으로 조사되었다.¹⁴⁾ 따라서 본 연구에서도 R-D의 반응 온도 및 유지시간을 1000 °C, 1h으로 고정하고 Nd₂O₃의 환원에 필요한 금속 Ca량을 조사하기 위해서 반응 후 얻어진 시료를 agate제 막자사발을 사용해서 100mesh이하로 분쇄하여 XRD로 측정하였으며, 그 결과를 Fig.2에 나타내었다. Fig.2- (a)는 R-D반응전의 Nd₂O₃와 Fe-B합금분말 (98wt%-2wt%B alloy)을 혼합한 시료로서 각 원소의 peak가 선명하게 나타나 있다. 단, Nd₂O₃의 환원제로 사용한 금속 Ca는 칩 (4-5mm정도) 상태이므로 제외하고 측정 한 결과이다. 이하의 시료는 Ca량을 Nd₂O₃의 환원반응에 필요한 이론당량 이상 (1.0~1.7배)으로 변화시켜서 Ca의

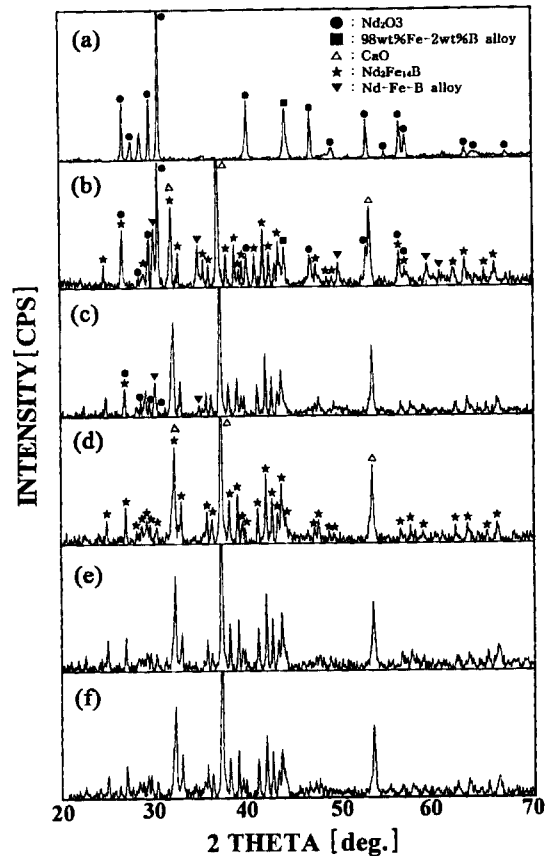


Fig. 2. XRD patterns of (a) a as-mixed sample and samples after the R-D reaction with Ca stoichiometric multipliers of (b) 1.0, (c) 1.2, (d) 1.3, (d) 1.5 and (e) 1.7 at 1000 °C for 1h.

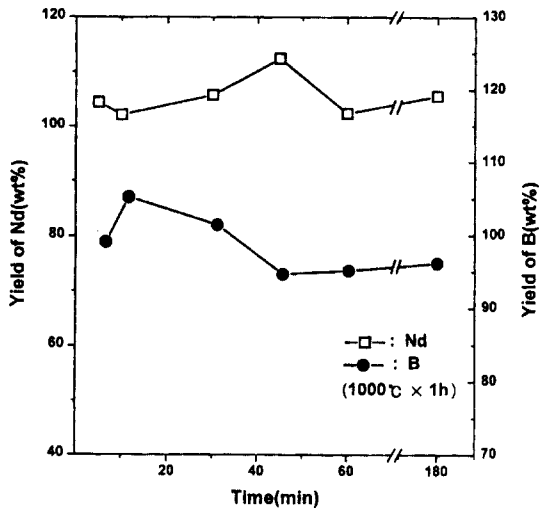


Fig. 3. Yields of Nd and B in samples with Ca stoichiometry multiplier for $Nd_{1.5}Fe_7B_8$ system magnet powder prepared by the R-D process at $1000^\circ C$ for 1h.

첨가량에 따른 영향을 조사한 것으로서, 환원반응으로부터 생성된 CaO peak의 강도가 전 시료에서 가장 크게 나타났으며, Fig.2-(b), (c)는 각각 이론당량의 1.0Ca, 1.2Ca으로서 미환원된 Nd_2O_3 의 peak가 다소 발견되었는데, 이것은 Nd_2O_3 의 환원에 필요한 Ca량이 적기 때문으로 판단된다. 그러나 Fig.2의 (d), (e) 및 (f)에서 1.3Ca 이상의 경우에는 Nd_2O_3 의 peak가 완전히 소멸되어 있음을 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 Nd_2O_3 의 환원시 금속 Ca의 적당량은 이론당량의 1.3Ca 정도면 충분한 것으로 확인하였다.

한편 Fe-B합금중에 확산반응 및 균질화와 관련하여 Fig.2-(b) 시료에서는 Fe-B alloy의 peak가 선명하게 관찰되었으나, 이것은 Ca량이 부족하여 R-D반응의 부진으로 인한 것으로 생각된다. 또한 (b)와 (c)의 시료에서 관찰되는 Nd-Fe-B alloy peak는 이들 시료가 R-D반응의 진행과정에서 나타난 결과들로서 이들 데이터만으로는 확인이 어려웠으며 상세한 것은 뒤에서 고찰하였다.

Fig.3은 Fig.2에 나타낸 시료들을 소정의 조건(3.3에서 설명)으로 washing & drying을 행하여 ICP발광분석에 의해 얻어진 분말시료의 각 원소를 정량분석하여 Ca 첨가량에 따른 R-D반응시 특히 Nd와 B원소의 함유조성을 조사한 결과이다. 먼저 Nd의 경우는 Ca의 이론당량이상으로 첨가함에 따라 수율이 증가하여 1.3Ca에서 최대를 나타내었다. 이들 결과에 대해서는 앞에서 고찰한 R-D반응후의 XRD 데이터의 분석결과와 일치하였다. 또한 B의 경우는 Ca의 첨가량에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 그 이유에 관련해서는 B-Ca 2원계 평형상태¹⁸⁾로부터 예측할 수 있는 바와 같이 Ca가 과잉으로 존재하면, 원래 B 원소는 2wt%이하로 미량일 뿐만 아니라, Ca 용점($842^\circ C$) 이상의 온도에서 R-D반응온도($1100^\circ C$)부근까지는 바로 액상이 형성/존재하는 것으로 보아서 고상의 Fe-B합금분말로부터 용출이 예상된다. 만약 예측대로라면 B-Ca alloy이 형성되어 R-D반응의 진행에 의해 Nd-Fe-B합금시료는 고체상태로 확산 및 균질화(차질에서 고찰)가 이루어지므로 그들 과정에서 필요한 확산의 구동력(엄밀하게는 B의 화학포텐셜 에너지)이 감소됨으로써 재확산하지 못하고 수세 과정에서 CaO 등과 함께 손실되는 것으로 생각되었다. 단,

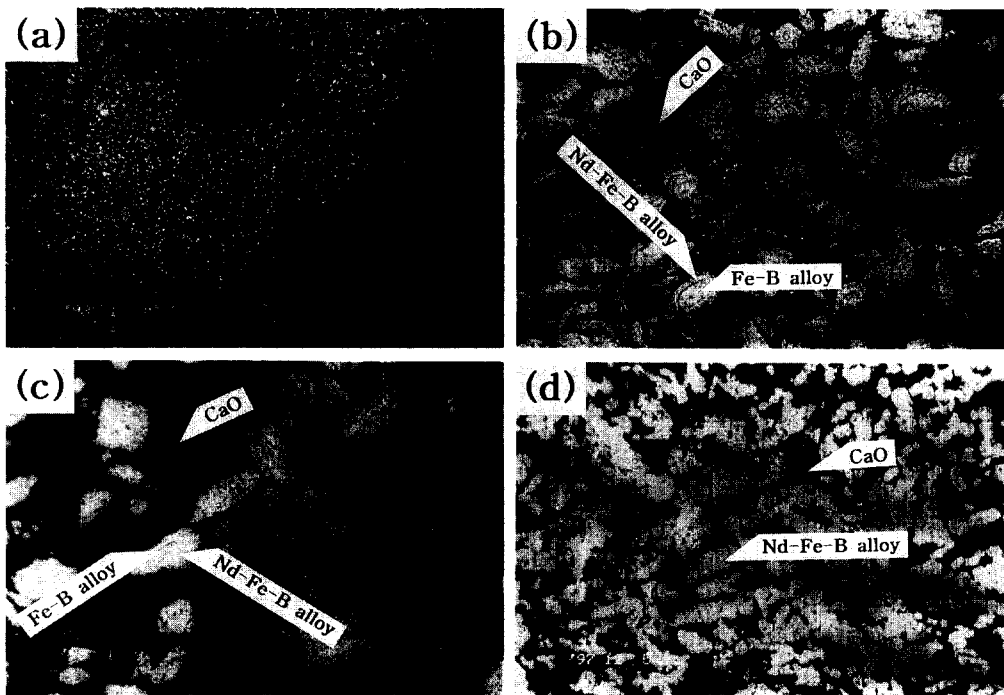


Fig. 4. Photomicrographs of samples after the R-D reaction at (a) $900^\circ C$ for 30min(50x), (b) $900^\circ C$ for 10min(400x), (c) $900^\circ C$ for 30min(400x) and (d) $1100^\circ C$ for 45min(400x).

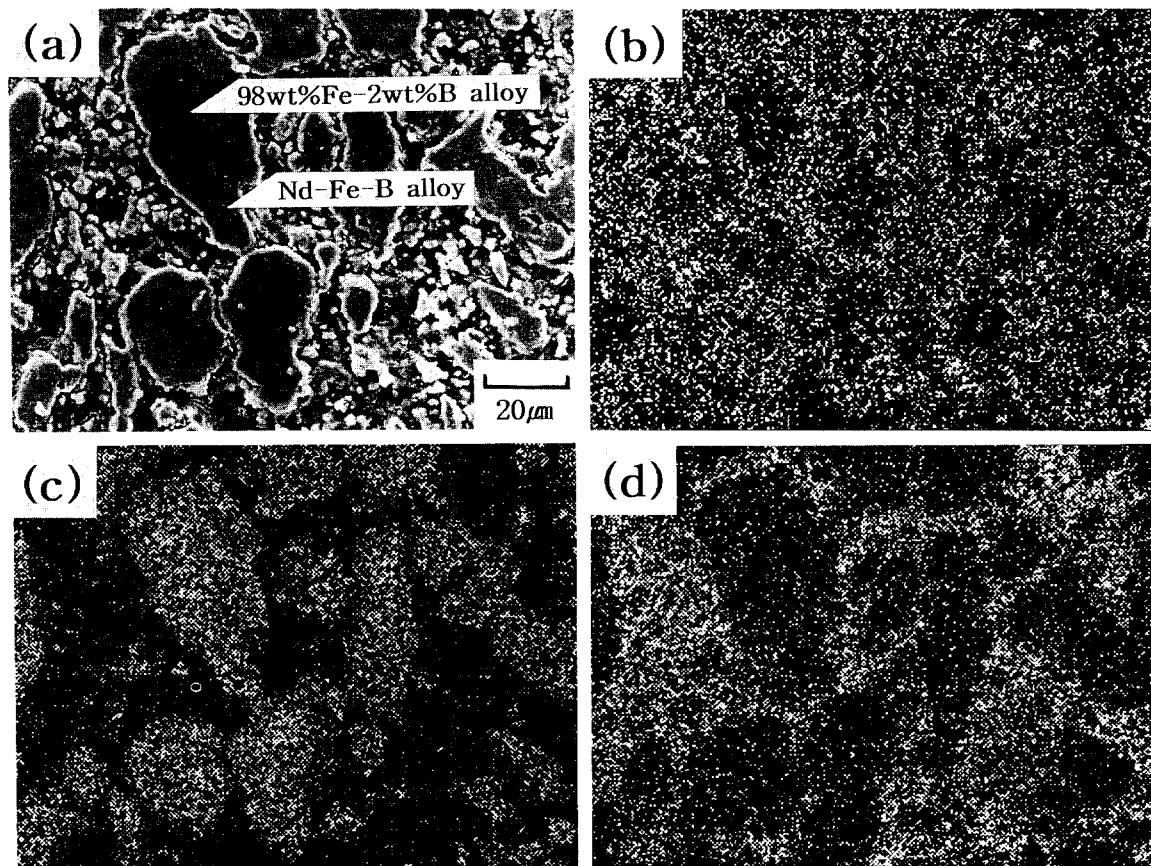


Fig. 5. Distribution of elements in cross section of samples observed by EDX after R-D reaction at 900°C for 30min; (a)SEM photograph, (b)Nd-L α , (c)Fe-K α and (d)Ca-K α .

이론당량의 1.5Ca의 시료에서 Nd의 감소와 B이 증가한 것으로 관찰되었지만, 이것은 실험 및 분석의 오차로 생각된다.

3.2 Fe-B합금분말중에 Nd의 확산 및 균질화

우선 종래의 Nd-Fe 2원계 R-D process에 따른 기초적인 확산실험결과들을 살펴보면, 중국의 Xu 등³⁾은 Nd₂O₃ 분말, Fe분말 및 금속Ca 칩을 이용해서 R-D실험을 행한 결과 1000~1200°C에서 확산층의 성장속도에 차이가 없으며, Fe분말의 외측에 Nd₂Fe₁₇금속간화합물이 20 μ m정도 성장한 후에는 확산이 거의 진행하지 않는 것으로 보고하였다. 또한 田辺 등⁹⁾은 Nd₂O₃분말, Fe선(線) 및 CaH₂분말의 혼합물을 pellet로 성형해서 R-D실험을 행하였지만, 반응온도 및 Fe선의 표면에 Nd의 공급속도를 적절하게 유지하지 않으면, Nd₂Fe₁₇화합물의 확산층의 성장이 어렵다고 보고하고 있다.

따라서 본 연구에서는 상기의 문제점 등을 극복함과 동시에 전술한 바와 같이 R-D반응에 있어서 특히 확산반응 및 균질화처리조건 등을 단축시킬 목적으로 Fe-B alloy를 제조하여 사용하였다. Fig.4는 R-D반응후의 확산상태를 알아보기 위해서 광학현미경(OM)에 의해 단면을 관찰한 결과로 (a)는 900°C, 30min의 R-D반응조건인 시료로서 Ca가 용융되어 Fe-B합금분말중에 비교적 신속하게 침투되어 반응이 일어남을 관찰할 수 있었다. (b)와 (c)는 각

각 900°C에서 10min 및 30min동안 반응후의 시료의 단면을 관찰한 것으로서 Fe-B합금분말의 외측으로부터 중심으로 확산된 Nd가 확산성장되어 Nd-Fe-B합금이 성장됨을 확인할 수 있었다. 한편 (d)의 시료는 1100°C, 45min의 R-D반응조건으로서 온도가 1100°C로 높아지면 반응이 매우 신속하게 진행되어 OM에 의한 관찰결과로는 R-D반응이 완전하게 종료된 것으로 판단되었다. 이들에 대해서는 다음절에서 XRD분석결과와 함께 다시 설명한다. 또한 생성된 합금상의 확산 및 균질화상태를 조사하기 위해서 EDX로 재차 정성분석을 행하였으며, Fig.5은 Fig.4-(c)의 시료를 각 예상원소의 특성 X선을 이용해서 각 원소의 분포를 분석한 결과이다. Fig.5-(a)는 SEM상이며, (b), (c) 및 (d)는 각각 Nd, Fe 및 Ca 원소의 분포를 나타낸 것이다. 입자가 큰 Fe-B합금분말의 경우에는 중심까지 Nd의 확산이 진행되지 않았지만, 작은 입자의 경우에는 완전하게 진행되어 R-D반응에 있어서 확산반응의 진행상태를 정성적으로 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과, 확산반응에 따른 Fe-B합금분말에 Nd의 확산이 반응온도와 시간에 따라 의존성을 나타내었다. 단, B는 분석이 어려워서 제외하였다.

3.3 R-D반응후의 수세(Washing)와 Nd의 수율(yield)

R-D반응 중에서 생성되는 CaO를 제거하는 것은 매우 중요하며, 본 연구에서는 R-D반응후의 Nd 원소의 수율

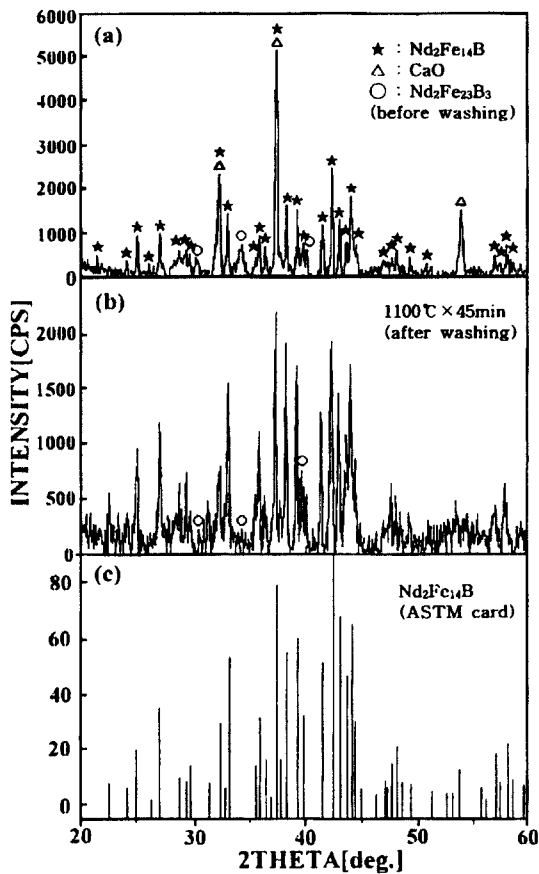


Fig. 6. Comparison of XRD patterns of samples prepared by R-D reaction at 1100°C for 45min; (a) before washing, (b) after washing, and (c) Nd₂Fe₁₄B compound (ASTM).

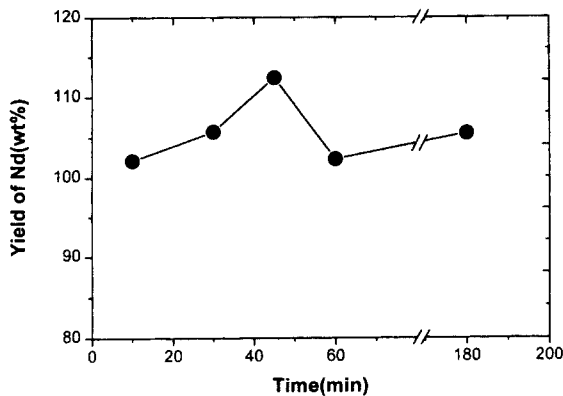


Fig. 7. Yield of Nd for Nd₁₃Fe₇₇B₈ magnet powders with various R-D reaction times at 1100°C.

(Yield)을 조사하기 위해서, 우선 R-D반응후의 시료를 막자사발로 -100mesh정도로 분쇄하여 수용액 중에서 소정 시간 교반시켜 수세(水洗)해서 건조(drying)시켰다. Fig. 6-(a)와 (b)는 R-D반응후의 시료를 XRD로 분석한 결과이다. (a)의 시료는 수세전의 시료로서 CaO의 peak가 명확하게 관찰되었으며, (b)의 시료는 수용액중에서 수세해서 건조(drying)한 후 측정된 결과로서 CaO의 peak가 완전하게 소멸되어 있음을 확인하였다. 또한 Fig.6-(c)는

ASTM카드로부터 Nd₂Fe₁₄B화합물의 XRD의 peak를 나타낸 것으로서 수세후의 (b)시료의 peak와 대부분 일치함을 확인하였다. 특히 (a) 및 (b)시료에 “○”로 표시된 Peak는 현재 보고되어 있는 Nd-Fe계 및 Nd-Fe-B계 관련 ASTM카드를 모두 비교한 결과 Nd₂Fe₂₃B₄화합물로 확인되었다.

Fig.7은 전술한 바와 같이 1100°C에서 R-D반응시간의 변화에 따른 Nd의 수율관계를 나타낸 것으로서, 반응시간이 45min의 시료에서 가장 높은 수율이 얻어졌으며, 그 이상의 반응시간이 되면 오히려 감소하는 경향으로 나타났다. 그 이유는 반응시간이 증가하면 Nd의 휘발손실에 의한 것으로 생각되었다.

4. 결 론

본 연구는 R-D & HDDR process에 의한 Nd₁₃Fe₇₇B₈계 희토류 이방성 본드자석의 제조를 위한 기초연구의 일환으로 수행되었으며, 우선 균일한 Nd-Fe-B계 자석합금분말을 제조하는 데 필요한 환원과 확산(reduction and diffusion)에 관한 기초 데이터를 다음과 같이 확보하였다.

1) 금속 Ca에 의한 Nd₂O₃의 환원시 필요한 최적의 Ca 첨가량을 조사하기 위해서 XRD의 정성분석과 ICP를 이용하여 R-D반응후의 Nd 및 B의 수율관계를 검토한 결과 이론당량의 1.3Ca배정도가 적량인 것으로 확인되었다.

2) R-D반응에 있어서 확산반응의 시간 및 균질화처리 조건 등을 단축시킬 목적으로 목표조성(Nd₁₃Fe₇₇B₈)에 상응하는 Fe-B합금(98wt%-2wt%B)을 이용해서 1100°C, 45min에서 R-D반응시켜서 얻어진 합금분말과 ASTM카드의 Nd₂Fe₁₄B화합물의 XRD의 peak를 비교분석한 결과 대부분 일치한 것으로 보아 분말합금의 균질화가 완전하게 이루어짐을 확인하였으며, Nd의 수율도 또한 최대로 나타났다.

3) 또한 수세후의 분말시료에 잔류하는 CaO와 수세과정에서 합금분말의 산화에 의한 잔존 Ca 및 O₂를 조사하기 위해서 ICP발광분석 및 산소분석기를 사용하여 분석한 결과, 각각 함유량이 0.17 및 0.42wt% 정도 검출되었다. 이들의 함유량은 자기적 특성에 악영향을 미칠 것으로 판단되어 더욱 줄일 수 있는 방법을 모색중에 있다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 한국과학재단(핵심전문연구: 981-12-036-2)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 진심으로 감사사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. 工業材料 : 日刊工業新聞社, 10, 1996.
2. Cech,R.E : USP 3, 748, 193, granted for general Electric Co., 24, 7, 1973.
3. Li, D., Liu, J.L. and Xu, E.D. : Paper No.X-1, Presented at the 5th International Workshop on Rare Earth-Cobalt Permanent Magnets and their Appli-

- cation, Roanoke, Virginia, U.S.A., 571~581, (1981).
4. Herget, C. : Proc. 8th International Workshop on Rare Earth Permaenet Magnets and their Applications, 407~422, Dayton, USA, (1985).
 5. 宋昌彬 · 小川 修 : 資源 · 素材學會誌, Vol.106, No.12, 761~767, (1990).
 6. 田辺晃生 · 務中達也 · 朝木善次郎 : 資源 · 素材學會誌, Vol.106, No.14, 867~872, (1990).
 7. Qi, G., Hino, M. and Yazawa, Y. : Materials Trans., JIM, Vol.31, No.6, 463~470, (1990).
 8. Tanabe, T., Hirose, S. and Asaki, Z. : Proc. Int. Sympo. on Processing of Rare metals, 307 ~310, Kokura, Japan, (1990).
 9. 宋昌彬 · 小川 修 : 資源 · 素材學會平成3年度春季大會講演概要集, P.265, (1991).
 10. 田辺晃生 · 務中達也 · 朝木善次郎 : 資源 · 素材學會誌, Vol.108, No.2, 95~101, (1992).
 11. 安田清隆 · 李自強 · 板垣 乙未生 : 資源 · 素材學會誌, Vol.108, No.2, 103~109, (1992).
 12. 宋昌彬 · 小川 修 : 資源 · 素材學會誌, Vol.108, No.5, 407~411, (1992).
 13. T.Y.Liu, W.C.Chang, C.J.Chen, T.Y.Chu and C.D. Wu : IEEE Trans. Magn., Vol.28, No.5, 2593~2595, (1992).
 14. 宋昌彬 · 小川 修 : 資源 · 素材學會誌, Vol.110, No.14, 1145~1150, (1994).
 15. 김현철, 전동민, 노재철, 서수정 : 대한금속학회 학술발표강연회 발표요지, p.236, (1996).
 16. 송창빈, 조룡래 : 한국재료학회지, 제8권, 제8호, 1998.
 17. 김근용, 조선미, 이준형, 강병민, 김용복, 송창빈 : 한국재료학회 춘계학술강연회, E-12, p.94, (1999).
 18. Massalski, T.B. : Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, Metals Park, Ohio, Vol.1, p.467 for B-Ca System, (1986).