

## 분무건조와 환원-확산 공정에 의한 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 분말의 합성

최철진 · 허민선 · 박병연 · 김성덕 · 하국현 · 김병기 · 박용호\*

한국기계연구원 나노분말재료그룹, \*부산대학교 재료공학부

## Synthesis of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B Powders by Spray-Drying and Reduction-Diffusion Process

C. J. Choi, M. S. Hur, P. Y. Park, S. D. Kim, K. H. Ha, B. K. Kim and Y. H. Park\*

Korea Institute of Machinery and Materials, Sangnam-Dong, Changwon 641-010, Kyoungnam, Korea

\*Division of Material Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea.

(Received 5 November 2003 ; Accepted form 7 December 2003)

**Abstract** The magnetic Nd-Fe-B powders were prepared by a thermochemical method, consisting of the processes of spray-drying, debinding, milling, H<sub>2</sub>-reduction, Ca-reduction, and washing. The optimum process conditions were studied by microstructural and thermal analysis. The resultant Nd-Fe-B powder was spherical with the size of 1 μm. Effects of the process parameters of each step on the microstructure of the powders were investigated, and their magnetic properties were evaluated.

**Key words :** Nd-Fe-B magnetic powder, Reduction-diffusion process, Spray-drying

### 1. 서 론

Nd-Fe-B계 영구자석은 1980년대 초반 개발된 이후 이 자성체의 우수한 자기적 특성으로 인하여 산업 전반에 광범위하게 응용되고 있으며, 보다 고성능의 자석을 개발하기 위해 현재 많은 연구와 개발이 진행되고 있다. 종래에는 주로 분말야금법과 급냉응고법으로 Nd-Fe-B계 자성체의 생산이 이루어졌지만 두 방법 모두 에너지 소모량이 많고 원재료로 고순도의 금속을 사용함으로써 높은 생산 단가를 요구하고, 형성된 입자들이 서로 견고하게 고착되어 있어 자화시 자화용이축을 따라 정렬하는데 큰 인가 자장이 요구된다<sup>1,2)</sup>. 또한, 분말 미세화를 위해 jet milling, attritor milling 등 분쇄 과정에서 재료의 오염과 함께 입자의 산화나 분해가 일어날 수 있으며 이로 인해 합금의 질을 저하시키거나 구조적인 결함이 유발될 수 있다<sup>3)</sup>.

환원-확산(Reduction-Diffusion)기술은 30년전 SmCo<sub>5</sub> 형태의 합금을 제조하는데 처음으로 응용된 이래 현

재는 다른 희토류합금의 합성뿐만 아니라 Nd-Fe-B계 자성체의 제조에도 적용되고 있다<sup>4-8)</sup>. 환원-확산 공정은 적은 에너지 소비와 비교적 가격이 저렴한 희토류산화물을 원재료로 이용함으로써 생산 가격 측면에서 많은 경제적 이점이 있다. Nd-Fe-B계 자성체의 합성에는 주로 순금속이 아닌 열 형태의 희토류금속, 천이금속 등을 사용하여 초기분말의 제조에 사용하고 있으며<sup>9-12)</sup>, 이들을 수소가스나 과립형 칼슘 등의 환원제를 사용하여 환원-확산 공정을 거쳐 최종 분말을 생산한다<sup>10,12)</sup>.

환원-확산 반응에서 환원시 천이금속의 크기는 환원온도와 반응시간에 밀접한 관계를 가지며 최종적으로 합금의 입자크기와 형상에 큰 영향을 미친다. 또한 수소가스의 금속 내부로의 확산에 의해 유발되는 취성에 의하여 결정 내부에 미소크랙을 형성하여 미세 입자의 형성을 용이하게 하여 기계적 분쇄공정을 배제하고도 직경 1 μm 이하의 미세한 Nd-Fe-B 결정분말을 제조할 수 있다.

본 연구에서는 분무건조 공정을 도입한 환원-확산

공정에 의해 미세한 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 분말을 제조하고자 하였다<sup>13)</sup>. 원료물질로 희토류염, 철염, 붕화물을 사용하여, 물에 용해된 수용액을 분무건조하여 제조한 균일한 조성의 초기분말을 환원-산화 공정을 거쳐 최종적으로 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 자성 분말을 합성하였다. 또한 본 연구에서는 상기 공정의 최적화와 함께 제조된 분말의 미세조직 및 자기적 특성에 대해 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 자성분말의 합성을 위해 Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 일정 무게비로 증류수에 용해하여 수용액을 제조하였으며, 120~130°C, 노즐회전속도 13,000 rpm, 수용액 공급속도 20 ml/min의 조건으로 분무건조하였다. 이 공정에 의해 Nd, Fe, B 원소가 균일하게 분산된 분말집합체가 제조되었으며, 제조된 초기분말은 공기 중에서 각각 500, 750, 900, 1000°C의 온도로 2시간 동안 열처리 한 후 분말을 더욱 미세화하여 후속 공정인 수소 환원 공정을 용이하게 하기 위하여 진공 분위기에서 볼 밀링을 실시하였다.

형성된 분말은 철산화물을 감소시키고 수소의 침입에 의한 입자미세화를 피하고자 800°C, 수소분위기에서 2시간 동안 예비 열처리하였다. 수소환원된 분말은 Ca과 혼합하여 칼슘과의 반응성을 향상시키기 위하여 약 100 MPa의 압력으로 원통형 성형체로 압축하여 1000°C, 아르곤 분위기에서 3시간 동안의 환원-산화공정을 통하여 산화물을 제거하였다. 반응된 성형체는 증류수에 교반하여 초음파세척기로 세정한 후, 침전된 분말 이외의 수용액을 제거하였으며, 이러한 세척 공정을 수차례 반복하였다. 이 공정을 거쳐 제조된 분말은 진공에서 건조하여 최종적으로 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 분말을 제조하였다(그림 1). Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 자성 분말의 미세조직, 열특성 및 자기적 특성은 X선 회절기, 주사전자현미경, 열시차분석기, 진동시료측정기로 분석하였다.

## 3. 결과 및 토의

각 공정단계에서 합성된 분말의 변화를 확인하기 위하여 분무건조에서 수세공정까지 제조된 분말의 미세조직에 대해 고찰하였다. 공정에 대한 미세구조 및

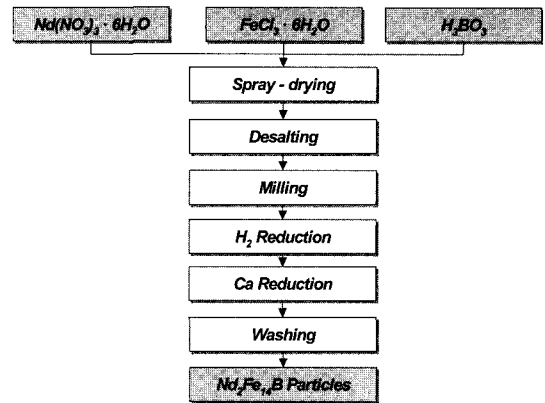


Fig. 1. Schematic diagram of processing steps in this study.

X선 분석결과를 그림 2(a)~(d)와 3(a)~(e)에 나타내었다.

분무건조된 초기 분말은 미세구조에서 나타나는 바와 같이 부드럽고, 함몰된 형태의 표면특징을 나타내고 있으며, 직경 10~50 μm의 구형을 이루고 있었다(그림 2(a)). 구형 입자의 한 쪽에 형성된 함몰부는 냉각동안 H<sub>2</sub>O 및 가스의 급속한 기화에 의해 입자 안에서 형성된 부분진공에 의해 꺾질이 붕괴되어 형성된 것이라 여겨진다. 이때 측정된 X선 분석결과 특정 결정의 피크가 보이지 않는 것으로 보아 결정이 형성되지 않고 각각의 상들이 단순히 혼합된 비정질 상태로 존재하는 것이라 여겨진다(그림 3(a)). 즉, 완전한 상을 형성하지 못하고 불순물 가스들에 의해 염들이 서로 구형의 혼합물 형태로 뭉쳐 있는 상태라 할 수 있다.

탈지공정 및 칼슘 환원공정의 온도범위를 결정하기 위하여 초기분말을 대기 및 아르곤 분위기에서 각각 10°C/min의 승온속도로 열분석 실험을 하였다(그림 4, 5).

탈지공정시 전 온도구간에서 연속적인 무게 손실이 관찰되었으며, 특히 200°C 보다 낮은 온도 범위에서 나타나는 무게손실은 탈수와 여러 가지의 불순물 가스(Cl, N, O 등)들의 증발에 기인한 것이라 사료되며 238°C와 506°C에서 나타나는 각각의 피크는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 NdOCl 등의 산화물의 형성에 기인하며 이는 X선 분석결과와 잘 일치한다(그림 3(b), 3(c)). 산화물 FeNdO<sub>3</sub>는 NdOCl의 양이 감소함에 따라 동반되어 558°C에서 형성되며 온도가 증가하면서

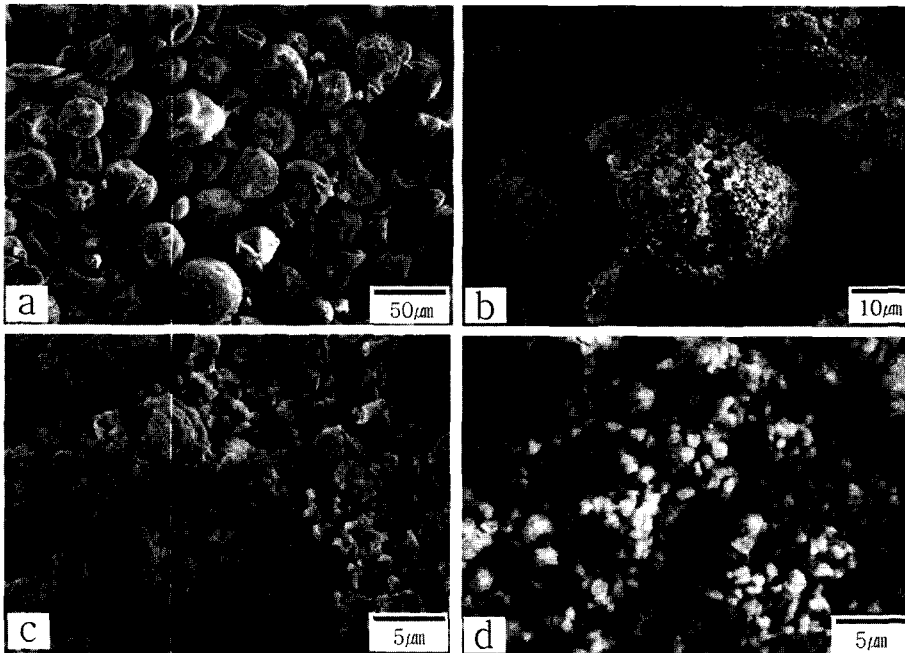


Fig. 2. SEM micrographs of (a) the spray-dried precursors; (b) desalted at 750°C, (c) milling for 40 h and subsequently H<sub>2</sub>-reducing at 800°C for 2 h and (d) Ca-reducing at 1000°C for 3 h and subsequent washing.

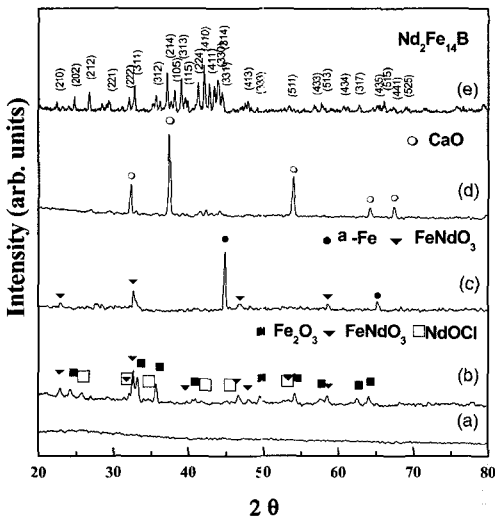


Fig. 3. XRD patterns of the products in all steps of the process (a) spray-drying, (b) desalted at 750°C in air for 2 h, (c) H<sub>2</sub>-reducing at 800°C for 2 h and (d) Ca reducing at 1000°C for 3 h and (e) washing.

NdOCl의 분해가 일어나고 확산하여 사방정계 구조의 FeNdO<sub>3</sub>을 형성하기 위해 확산된다.

칼슘 환원공정에서 나타나는 열분석 곡선에서 칼슘의 녹는점에 해당하는 840°C에서 툽날모양의 피크

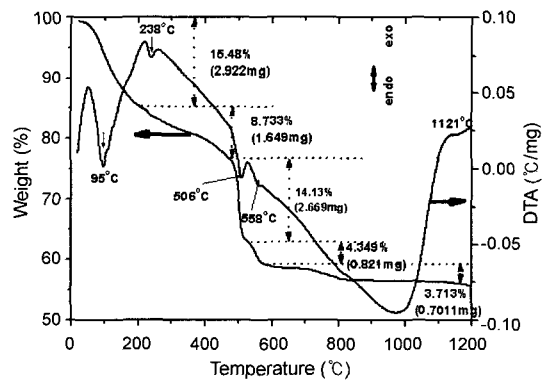


Fig. 4. TG-DTA curves for spray-dried precursor in air.

가 나타나며 칼슘환원과 확산이 일어나는 900~1131°C의 범위에서 또 다른 피크들을 관찰할 수 있다(그림 5). 즉 이와같은 결과에 기인하여 칼슘의 환원확산을 1000°C에서 실시하였다.

염제거공정을 통해 비정질인 초기 분말의 불순물 가스(Cl, N, O 등)들이 대기분위기에서의 열처리를 통하여 제거되면서 식(1)과 같이 Nd와 Fe의 미세한 산화물로 결정화된다. 열분석 결과를 바탕으로 하여 염제거 온도를 500~1000°C까지 변화시키며 각 온도에서의 미세구조 및 상변화를 관찰하였다.

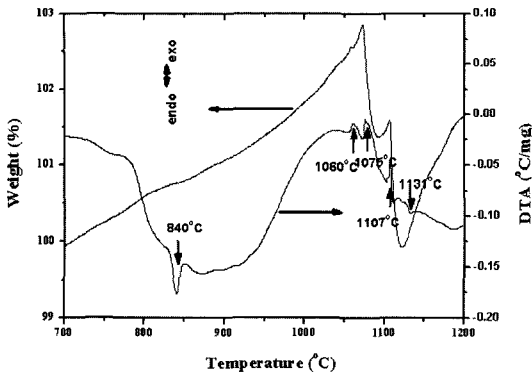
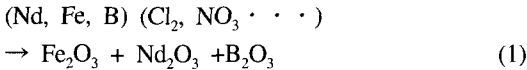


Fig. 5. TG-DTA curves for the mixture of H<sub>2</sub>-reduced powders and granule Ca metal in flowing argon.



각 상들의 고유한 피크는 X선 회절을 통하여 관찰할 수 있었다.

실험 결과 500°C에서는 염제거공정에 의해 결정체는 형성되었지만, 불순물 가스성분은 완전히 제거되지 않았으며, 구형 생성물의 형태는 계속해서 유지되고 있다(그림 4(a)). 이를 통해 불순물들이 미세한 입

자를 결속시키는 역할을 한다는 것을 확인할 수 있었다. 실제 실험에서도 앞서 실시한 열분석 결과와 같이 750~900°C의 온도 범위에서 약 1 μm 이하의 잘 분산된 미세한 Nd, Fe, B 산화물을 형성하였다(그림 2(b), 2(c), 3(b), 3(c)). 이는 내부 원자와 결합되어 있던 불순물 가스(Cl, N, O 등)들이 완전히 휘발하여 입자들의 분리에 의한 것이다. 하지만 1000°C에서 탈지공정 후의 결정체들의 뚜렷한 성장이 관찰되고 X선 분석결과 새로운 FeB 화합물이 생성되는 것으로 나타나므로 최종적으로 순수한 Nd-Fe-B 분말을 제조하는데 적절하지 못할 것으로 판단된다(그림 2(d), 3(d)).

염제거처리 후 보다 미세하고 균일한 입자를 형성하기 위하여 불밀링처리를 하였다. 특히 수소환원 전 입자 크기는 최종 공정 이후의 입자 크기를 좌우하는 중요한 요소이므로 불밀링 시간의 변화와 시기에 대하여 고찰하였다.

불밀링 시간의 변화가 분말형상에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 가장 효과적인 탈지처리온도라 사료되는 750°C에서 탈지된 분말을 이용하여 시간에 따른 불밀링을 하였다. 20시간 정도의 불밀링을 통하여 응집 분말을 가장 효과적으로 분리할 수 있었으

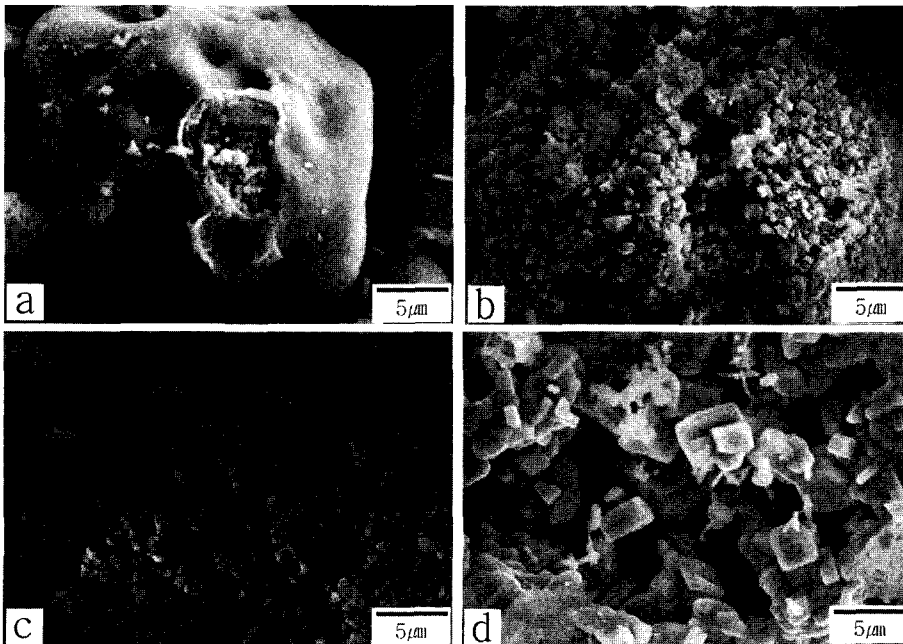


Fig. 6. SEM micrographs of desalted powders. Desalted for 2h under air atmosphere at (a) 500°C, (b) 750°C, (c) 900°C and (d) 1000°C.

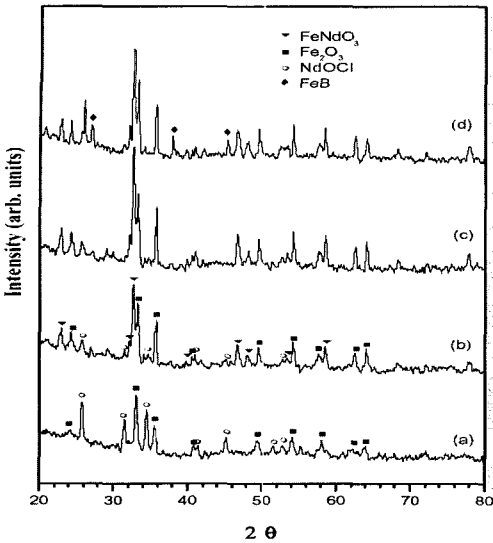


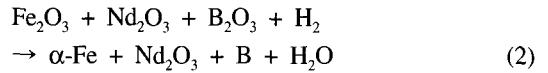
Fig. 7. XRD patterns of desalted powders. Desalted for 2 h under air atmosphere at (a) 500°C, (b) 750°C, (c) 900°C and (d) 1000°C.

며, 화학적으로 균일한 조성의 분말을 형성할 수 있다는 사실을 관찰할 수 있었다(그림 8).

또한 볼밀링 공정이 수소환원 및 이후 공정에 미치는 영향을 알아보기 위하여 수소환원 전 볼밀링, 수소환원 후 볼밀링, 볼밀링하지 않은 분말에 대한

각각의 미세구조를 관찰하였다(그림 9). 수소환원 전이나 후에 실행되는 볼밀링공정은 최종적으로 매우 미세하게 분산된 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 입자를 제조하기 위한 중요한 단계임을 알 수 있다(그림 9(a),(b)). 수소환원 이전에 행한 볼밀링공정에서의 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 입자들의 형상은 구형을 나타내지만 수소환원 후에 볼밀링이 행해진 경우 다면체 형상을 나타낸다(그림 9(a), (b)). 특히 볼밀링공정 없이 직접 수소환원하여 얻은 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 입자는 거의 응집된 상태이고, 세척 후에도 서로 분리가 일어나지 않는다(그림 9(c)). 이러한 분말들의 응집현상은 재료의 등방성 자기적 특성에 기인한다. 볼밀링 공정이 있는 것과 없는 것, 2종류의 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B를 비교 분석하면, 매우 미세하게 분산된 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 입자들을 제조하기 위해서는 볼밀링 공정을 수소환원 전에 실시하는 것이 가장 효과적이었다.

염 제거처리에 의해 형성된 산화물들을 환원하기 위하여 800°C에서 식(2)와 같이 수소환원을 실시하였다. 이 공정은 칼슘 환원을 용이하게 수행하기 위한 예비 환원단계이다.



이 공정으로 1~3 μm의 미세한 분말을 얻을 수

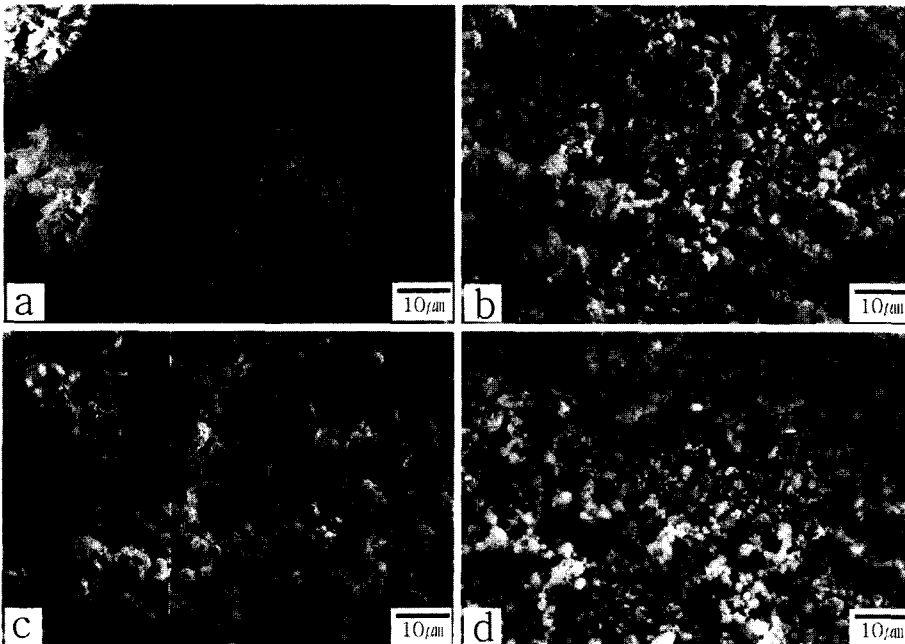


Fig. 8. SEM micrographs of milled powders. Milling for (a) 0 h, (b) 10 h, (c) 20 h and (d) 40 h.

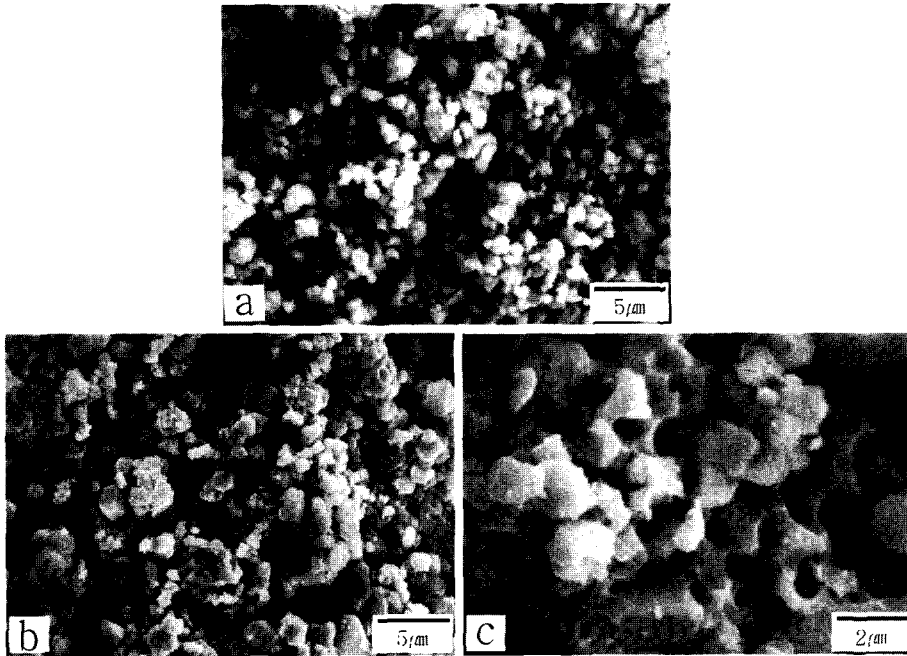


Fig. 9. Comparison of morphologies of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B powders prepared by milling (a) before H<sub>2</sub>-reduction, (b) after H<sub>2</sub>-reduction and (c) without milling.

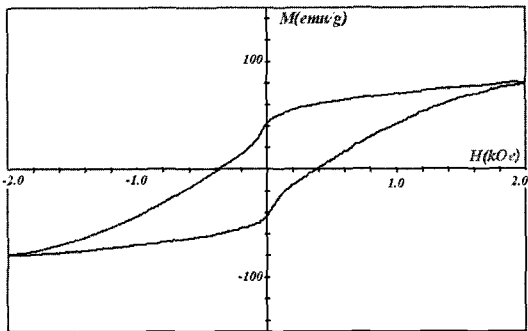
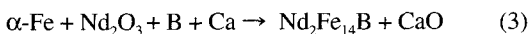


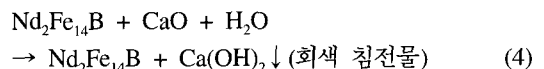
Fig. 10. VSM curve of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B powders.

있었다.

수소환원된 분말은 과립형 Ca과 혼합하여, 반응성을 향상시키기 위하여 약 100 Mpa의 압력으로 원통형의 성형체로 압축하였다. 이 성형체를 1000°C, 아르곤분위기에서 3시간 동안 식(3)과 같이 칼슘 환원과 화산반응을 시켰다. 이로 인하여 강한 결합을 보이는 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 환원하여 칼슘 환원된 분말은 부산물인 CaO의 미세한 입자가 느슨한 상태로 분산되어진 CaO와 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B의 혼합 상태로 존재한다(그림 3(d)).



분말의 자기적 성질을 저하시키는 잔류 CaO를 완전하게 제거하기 위하여 식(4)의 반응식과 같이 중류수만을 이용하여 여러 차례 세척하였다.



이 공정에 의해 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 단상의 분말을 제조하였음을 X선 분석결과를 통해 확인할 수 있었다(그림 3(e)). 이와 같은 방법으로 제조된 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 입자는 구형에 가까운 입자 형태를 이루고 있었다.

마지막으로 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 자성분말의 자기적 특성을 VSM (Vibrating Sample Magnetometer)을 이용하여 측정하였다(그림 10). 이 분말들은 약 1.0~4.0 kOe 정도의 보자력을 나타내었다. 하지만 본 연구에서 제조된 영구자석 분말의 보자력(H<sub>c</sub>)과 잔류 자화값(M<sub>r</sub>)은 공정상의 많은 변수들로 인하여 아직 최적화에는 이르지 못하고 있으며 자기적 특성 향상을 위한 보다 체계적이며 다양한 실험을 진행 중에 있다.

#### 4. 결 론

Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 자성분말을 분무건조, 탈지공정, 불밀링,

수소환원, 칼슘 환원 및 세척으로 이루어지는 열화학적인 방법으로 합성하였다. 각 공정의 최적 조건은 700~900°C 온도범위에서의 염 제거공정, 20시간 이상의 불밀링, 600~800°C 범위에서의 수소환원 및 1000~1200°C 온도범위에서의 칼슘 환원이었다. 최종적으로 제조된 Nd-Fe-B 자성분말의 크기는 1  $\mu\text{m}$  이하였다.

### 참고 문헌

1. M. Sagawa, S. Fujimura, M. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura : J. Appl. Phys., **55** (1984) 2083.
2. J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee and F. E. Pinkerton : J. Appl. Phys., **55** (1984) 2078.
3. Ph. Hritier, P. Chaudouet, R. Madar, A. Rouault, J. P. Senateur, R. Fruchart and C. R. Acad : Sci., **299** (1984) 849.
4. R. E. Cech : U.S. Patent, 3,625,779(1971), J. Metals., **26** (1971) 32.
5. F. Kornfeld : Goldschmidt Informiert, 4/75, 35 (Th. Goldschmidt AG, Essen, FRG (1975)).
6. G. J. Qi, M. Hino and A. Yazawa : Materials Transaction, JIM., **31** (1990) 463.
7. M. Z. Su, S. F. Liu, X. L. Qian and J. H. Lin : J. Alloys Compounds., **249** (1997) 229.
8. Q. M. Cheng, J. H. Lin and M. Z. Su : Solid State Commun., **106** (1998) 455.
9. S. Ram and J. C. Joubert : Appl. Phys. Lett., **61** (1992) 613.
10. E. Claude, S. Ram, I. Gimenez, P. Chaudouet, D. Boursier and J. C. Joubert : IEEE Trans. Mag., **29** (1993) 2767.
11. J. H. Lin, S. F. Liu, Q. M. Cheng, X. L. Qian, L. Q. Yang and M. Z. Su : J. Alloys Compounds., **249** (1997) 237.
12. 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.
13. B. K. Kim, C. J. Choi and X. L. Dong : US patent (in application).
14. J. S. Reed : Introduction to the Principles of Ceramic Processing, John Wiley & Sons, New York (1988), 313-326.
15. S. J. Lukasiewicz : J. Am. Ceram. Soc., **72** (1989) 617.