

분무건조된 Nd-Fe-B 전구체 입자의 크기조절 및 환원-확산 후 자기 특성에 미치는 영향

백연경^{a,*} · 서영택^{a,b} · 이정구^a · 김동수^a · 배동식^b · 최철진^a

^a한국기계연구원 부설 재료연구소 분말/세라믹연구본부

^b창원대학교 신소재융합공학과

Size Control of Nd-Fe-B Precursor Particles Prepared by Spray Drying and Its Effect on the Magnetic Properties of Nd-Fe-B Alloy Powders after Reduction-Diffusion

Youn-Kyoung Baek^{a,*}, Young-Taek Seo^{a,b}, Jung-Goo Lee^a, Dong Su Kim^a,
Dong Sik Bae^b and Chul-Jin Choi^a

^aPowder · Ceramics Division, Korea Institute of Materials Science, 797 Changwondaero,
Changwon 632-831, Korea

^bDepartment of Convergence Materials Science and Engineering, Changwon National University,
Gyeongnam 641-773, Korea

(Received August 21, 2013; Accepted October 22, 2013)

Abstract In this study, we fabricated Nd₂Fe₁₄B hard magnetic powders with various sizes via spray drying combined with reduction-diffusion process. Spray drying is widely used to produce nearly spherical particles that are relatively homogeneous. Thus, the precursor particles were prepared by spray drying using the aqueous solution containing Nd salts, Fe salts and boric acid with the target stoichiometric composition of Nd₂Fe₁₄B. The mean particle sizes of the spray-dried powders are in the range from one to seven micrometer, which are adjusted by controlling the concentrations of precursor solutions. After debinding the as-prepared precursor particles, ball milling was also conducted to control the particle sizes of Nd-Fe-B oxide powders. The resulting particles with different sizes were subjected to subsequent treatments including hydrogen reduction, Ca reduction and washing for CaO removal. The size effect of Nd-Fe-B oxide particles on the formation of Nd₂Fe₁₄B phase and magnetic properties was investigated.

Keywords: Spray drying, Nd-Fe-B, Reduction-diffusion, Particle size, Magnetic powders

1. 서 론

현재까지 알려진 영구자석 중에서 Nd-Fe-B계 영구자석은 우수한 자기특성과 비교적 저렴한 원료비용 때문에 1984년 개발된 이후 지금까지 합금조성 및 공정 최적화와 관련된 많은 연구가 수행되어 왔다[1]. 특히 Nd-Fe-B계 영구자석은 최근 친환경·에너지절감을 위한 소형화/경량화 및 신재생에너지 개발 등의 산업적 요구의 증가로 자동차, 풍력발전, 로봇, 정보전자 산업에서 고효율 모터소재로 폭

넓게 사용되고 있고 있을 뿐만 아니라, 그 수요가 지속적으로 증가하고 있다[2]. Nd-Fe-B 계 영구자석은 다양한 공정으로 제조되고 있는데 일반적으로 분말야금법 또는 급냉응고법 등을 통해 수십~수백 마이크로미터 크기의 고성능 Nd-Fe-B 자성 분말을 얻을 수 있다[1, 3-4]. 그러나 고가의 희토류 금속 원료 들의 혼합 및 유도용해를 기반으로 하고 있으며, 응고된 잉곳 또는 플레이크를 조분쇄 및 미분쇄하는 과정이 수반되므로 고 에너지, 고 비용의 탑다운(top-down) 제조 공정이라 할 수 있다.

*Corresponding Author : Youn-Kyoung Baek, TEL: +82-55-280-3605, FAX: +82-55-280-3391, E-mail: ykbaek@kims.re.kr

한편 Nd-Fe-B 계 자성분말 제조방법으로 1970년대 초에 고안된 환원-확산 공정이 있는데, 이는 금속 환원제를 사용하여 희토류 산화물을 환원함과 동시에 희토류 금속을 전이금속 등에 확산시켜 목적 합금을 얻는 방법이다 [5-6]. 이 공정은 희토류 산화물을 이용하고 비교적 저온 공정이므로 제조 단가를 절감할 수 있을 뿐만 아니라, 파쇄공정 없이도 수십 마이크로미터 크기의 분말형태를 직접 얻을 수 있어 경제적인 제조방법이라 할 수 있다. Nd-Fe-B 자성 분말 제조의 경우, Ca 계 환원제에 의해 Nd 계 산화물이 환원됨과 동시에 Fe 계 분말에 고상 확산되어 합금상이 형성되는 기구로 진행되며 주로 반응 온도 및 시간에 따라 최종 자성분말의 물리적 특성이 크게 변화한다 [7-8]. 한편, 영구자석은 이론적으로 단자구 크기에서 최대 보자력이 발현된다고 알려져 있으나 환원-확산법으로 제조된 자성 분말은 보통 수십 μm 정도 범위의 입도를 나타내므로, 제조 후 밀링 공정을 추가 실행하기도 한다 [8-9]. 그러나 이러한 후 공정의 경우, 입자 크기가 감소하면 비표면적 증가로 인한 표면 산화 정도가 커져 보자력 향상과 동시에 자화값의 저하도 동시에 발생한다는 단점이 있다. 따라서 환원-확산법으로 제조된 Nd-Fe-B 계 자성 분말의 자기특성 향상을 위해서는 후 파쇄 공정 없이 미세한 입도로 제조할 수 있는 방법이 필요하다.

한편, 환원-확산 공정으로 제조된 자성분말의 입도는 초기 출발 분말의 크기에 의해 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. Okajima 등은 환원-확산 공정 후, 사용한 전이 금속 입도의 2배, Cech 등은 전이금속 입자의 크기와 비슷한 희토류 합금분말을 얻었으며, Shdhu 등은 수십 μm 범위의 크기를 갖는 Fe 분말 입도에 따라 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 의 미세 구조가 달라짐을 확인하였다 [10-12]. 따라서 고품성 Nd-Fe-B 자성 분말을 제조하기 위해서는, 보다 미세한 Nd 산화물 또는 Fe 분말을 제조하여 환원-확산 반응 후 최종 분말의 크기와 자기적 특성에 어떠한 영향을 미치는지에 관한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 분무건조법과 환원-확산 공정을 결합한 공정을 이용하여 수 μm 범위의 입도를 갖는 Nd-Fe-B 합금 자성분말을 제조하였다. 분무건조법은 액상 시료를 분무하여 미세 액적 형태로 만든 후, 뜨거운 건조 가스를 이용하여 수분을 증발시켜 고형 입자 형태로 제조하는 방법으로 단시간에 미세 분말의 대량 제조가 가능하며, 입도 제어가 용이한 장점이 있다. 따라서 분무건조 공정으로 다양한 크기의 Nd, Fe, B 전구체 입자를 제조하고, 탈염 처리 후 얻어진 산화물 분말의 입도를 조절하기 위한 후처리를 하였다. 이후 환원-확산 공정 및 수세 공정을 실시하여, 이러한 초기 산화물의 입도 변화가 환원-확산 공정 후 최종 Nd-Fe-B 자성 분말의 입도 및 자기적 특성에 미치는

영향에 대해 살펴보았다.

2. 실험방법

그림 1은 Nd-Fe-B 자성 분말을 제조하기 위한 전체 공정도이며, 분무건조를 통한 금속 전구체 입자 제조, 환원-확산공정, 수세 순으로 진행되었다. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 상 형성을 위하여 화학양론비($\text{Nd}_{13}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$)에 맞추어 Nd 염화물($\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Fe 염화물($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 및 보론산(H_3BO_3)으로 구성된 혼합 수용액을 제조하였고, 반응 동안의 손실량을 고려하여 Nd 염화물을 10% 과량으로 투입하여 분무건조를 위한 피딩 용액을 제조하였다. 모든 금속 전구체 입자는 용액과 건조 가스의 주입을 위한 two fluid nozzle이 장착된 분무건조 장치(Mini spray dryer B-290, Buchi, Switzerland)를 이용하여 제조하였으며 구형입자의 형성 및 수율 향상을 위하여 챔버 온도: 200~220°C, 용액 피딩 속도는 180 ml/h, 건조 가스 유입속도: 35~40 m^3/h 로 공정 조건을 조절하였다. 또한 전구체 입자의 크기를 조절하기 위하여 전구체 용액의 농도를 10~80 wt%로 조절하여 도입하였다. 제조된 금속 염화물 분말의 탈염을 위하여 800°C에서 2시간 동안 열처리를 실시하였고, 생성된 Nd, Fe, B 복합산화물 분말을 직경 5 mm의 철계볼과 혼합 후 일정 시간의 밀링 공정을 통하여 미세화하였다. 이후 복합 산화물 분말을 수소 대기 하에서 고온 열처리(800°C, 2h) 후, 이 분말에 Ca 분말을 이론 당량의 200 wt% 첨가하여 건식으로 균일 혼합하고, 일축 가압성형기로 압력을 가하여(13 MPa) 컴팩트(직경 16 mm)로 성형한 후, Ar 가스 분위기 하에서 고온 열처리(800°C, 2h)를 하여 환원-확산공정을 수행하였다. 이후 혼합되어있는 Ca 또는 CaO를 제거하여 순도를 높이기 위하여 증류수를 이용한 수세과정과 2 wt% 초산을 이

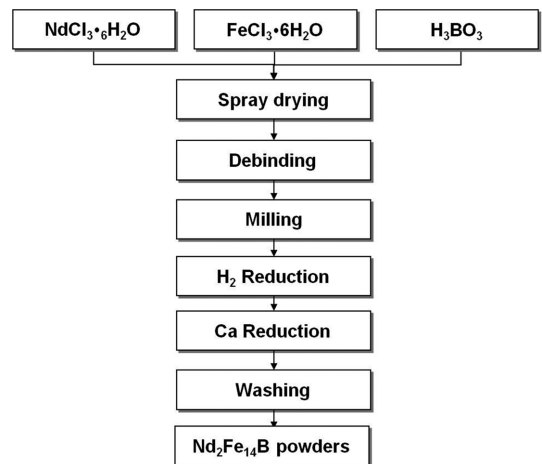


Fig. 1. Flow chart of preparation of Nd-Fe-B magnetic powders by spray drying combined with reduction-diffusion process.

용한 산세과정을 거쳐 Nd-Fe-B 합금 분말을 수거하였다. 합성된 분말의 결정구조, 미세구조, 입도 및 표면 형상은 X-선 회절(D/Max-2500, Rigaku, Japan) 및 전계방사형 주사전자현미경(CZ/MIRA I LMH, Tescan, Czech) 을 이용하여 관찰하였으며, 자기적 특성은 VSM(vibrating sample magnetometer, Lake shore, USA)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

분무건조공정으로 제조된 분말의 입도는 피딩 용액의 고형물 농도에 의해 가장 크게 영향을 받으므로 금속 전구체 용액 농도를 10~80 wt% 범위로 조절하여 분말의 입도를 제어하였다. 그림 2는 다양한 농도의 전구체 용액으로 제조된 Nd, Fe, B 전구체 혼합입자의 형상을 보여주는 데, 80 wt%(그림 2(d)) 용액을 분무한 경우를 제외하고 모두 독립된 구형 입자의 형상을 나타내고 있으며 제조된 Nd, Fe, B 전구체 입자의 크기는 그림 2(e)에서와 같이 농

도에 따라 상이한 입도 분포를 보이고 있다. 10 wt% 농도의 용액으로 분무 건조한 금속 전구체 입자는 평균 직경이 2.33 μm (표준편차~0.78 μm), 20 wt% 시료의 평균 입도는 3.31 μm (표준편차~1.42 μm)이며 40 wt%의 경우 7.21 μm 의 평균 직경(표준편차~2.60 μm)을 나타내고 있으며, 전구체 용액의 고형물 농도가 증가할수록 입자의 크기가 증가함을 확인할 수 있었다. 그러나 80 wt% 시료의 경우 입자들이 응집된 형태를 보이는데, 고형물이 고농도로 포함될 때 용액의 점도가 증가하며 분무 시 액적이 형성되어도 표면의 건조가 상대적으로 느려지면서 액적 간의 응집 현상이 커지기 때문으로 사료된다[13]. 따라서 본 연구에서는 독립된 구형 입자의 형성이 가능한 농도(10, 20, 40 wt%)의 조건으로 제조한 금속 전구체 혼합분말을 이용하여 탈염 처리와 밀링, 환원-확산공정 및 수세 단계를 수행하여 Nd-Fe-B 자성분말을 제조하였다. 탈염 처리는 금속 염화물의 염을 제거하고 Nd, Fe, B 복합산화물 분말을 제조하기 위하여 대기 중에서 고온 열처리하는 과

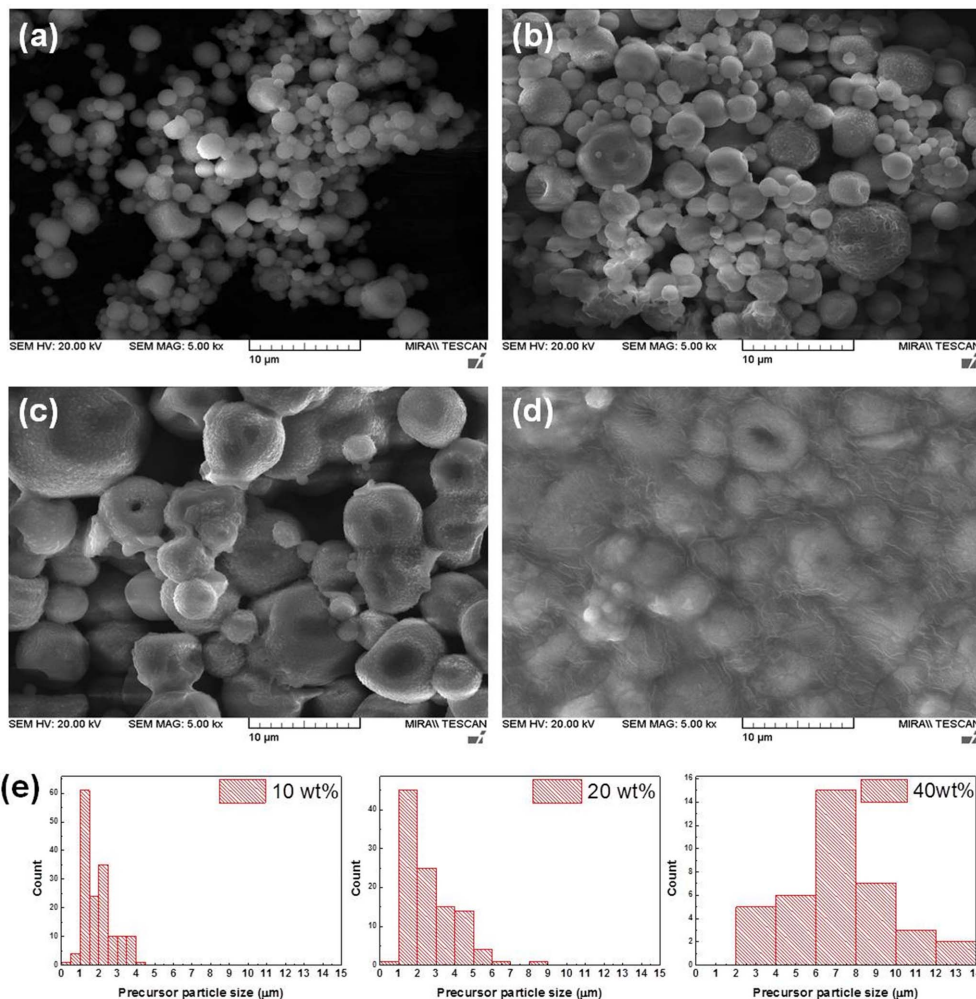


Fig. 2. SEM images of spray-dried precursor particles with initial precursor concentrations of (a) 10 wt%, (b) 20 wt%, (c) 40 wt%, (d) 80 wt% and (e) corresponding size distributions of the precursor particles.

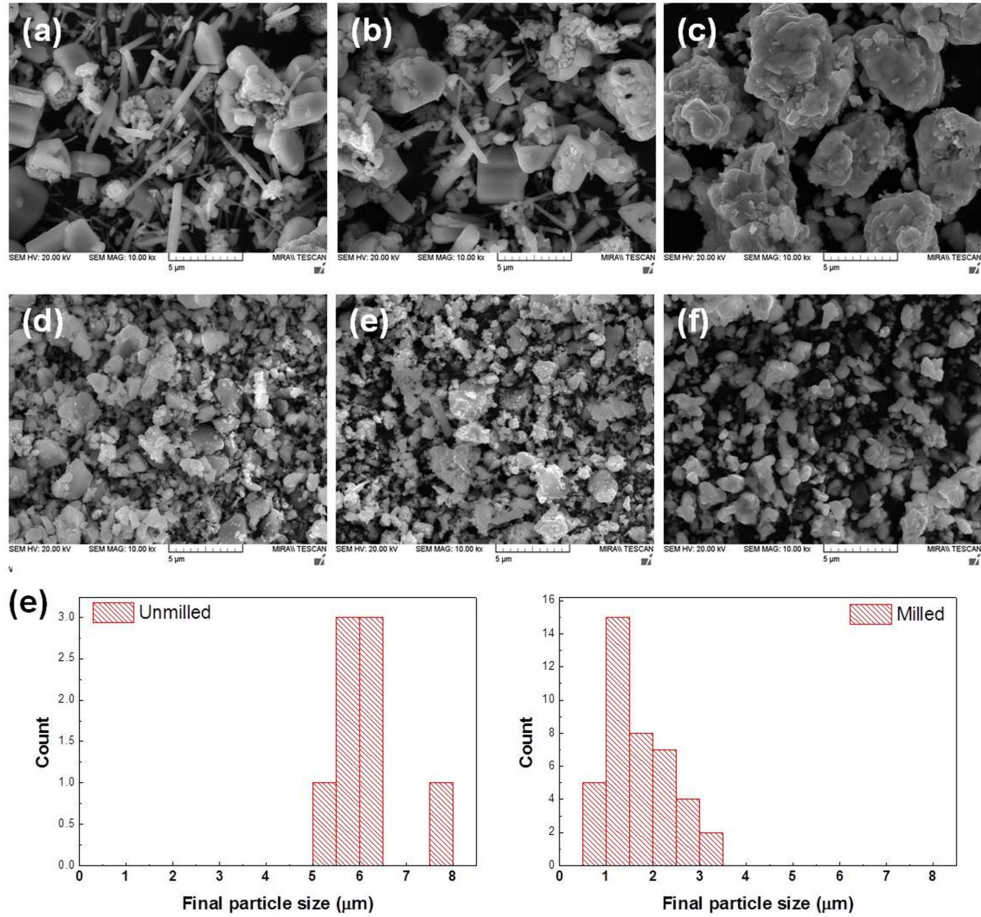


Fig. 3. SEM images of the resulting powders (40 wt%) after (a) debinding, (b) H₂ reduction, (c) washing after Ca reduction and (d) the resulting particles after debinding, followed by milling, (e) H₂ reduction, (f) washing after Ca reduction and (g) size distributions of Nd-Fe-B particles corresponding to (C) and (f).

정므로, 다양한 결정상의 혼재 및 응집으로 인하여 조대한 분말을 얻게 된다. 따라서 응집된 복합 산화물을 미세화하기 위한 밀링을 실시 후, 환원-화산 공정에 적용하여, 복합 산화물의 입도 변화가 최종 합금 분말에 어떠한 영향을 미치는지를 관찰하였다. 그림 3은 40 wt% 농도의 용액으로 제조된 금속 전구체 혼합 분말을 탈염처리 후(그림 3(a)) 바로 수소환원 공정과 Ca 환원/수세 단계를 수행한 분말(그림 3(b), (c))과 탈염 처리 후 밀링을 실시하고(그림 3(d)) 동일한 후속공정을 수행한 분말(그림 3(e), (f))의 입자의 형상을 나타내고 있다. 실제로 탈염 후 여러 결정 상들이 응집되어있던 복합 산화물 분말이 밀링 후 미세화되었으며, 수소환원 후 밀링 여부에 상관없이 입자의 형상 및 크기가 유지되고 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 Ca 환원 및 수세 후 최종 분말은 그림 3(c)와 3(f)에서 보는 바와 같이 밀링 여부에 따라 큰 입도 차를 보이고 있는데, 밀링한 시료는 평균 2.0 μm(표준편차~0.7 μm) 정도의 입도를 보이나, 밀링하지 않은 시료는 평균 6.6 μm(표준편차~0.8 μm) 정도의(그림 3(g), 3(h)) 크기를 나타내고 있다.

즉 밀링에 따른 복합 산화물 분말의 입도 변화에 따라 최종 합금 분말의 입도가 영향을 받는 것으로 보인다. 이처럼 제조된 분말은 각 공정 단계에서 그림 4와 같은 X-선 회절패턴을 보여주고 있는데, 비정질이었던 금속 전구체 입자가 탈염 처리 후, 네 종류의 산화물 상으로(NdFeO₃, Fe₂O₃, B₂O₃, NdBO₃) 형성되었음을 확인할 수 있으며, 이는 그림 3(a)에서처럼 여러 형상의 결정들이 혼재되어있는 형상을 보이고 있다. 밀링 후 입자가 미세화된 과정에서는 복합 산화물의 조성은 변하지 않았고, 수소 환원 직후 두 시료 모두 Fe₂O₃가 α-Fe로 환원되었으며, NdBO₃와 Nd₂O₃ 등의 Nd 산화물이 형성되었음을 확인하였다. Ca 환원 공정 직후 Ca 및 CaO의 특성 peak 세기가 상대적으로 커서 분석이 용이하지 않으나 두 종류의 분말 모두 Nd₂Fe₁₄B 상을 나타내고 있었다. 그러나 실제 수세 공정 후 최종 합금 분말의 상은 밀링 여부에 크게 의존하는 것이 확인되었다. 밀링한 미세 분말의 경우 Nd₂Fe₁₄B의 단일상이 관찰되었지만(그림 4(b)), 밀링하지 않은 시료의 경우 α-Fe 특성 peak이 함께 나타남을 확인할 수 있었다(그림 4(a)).

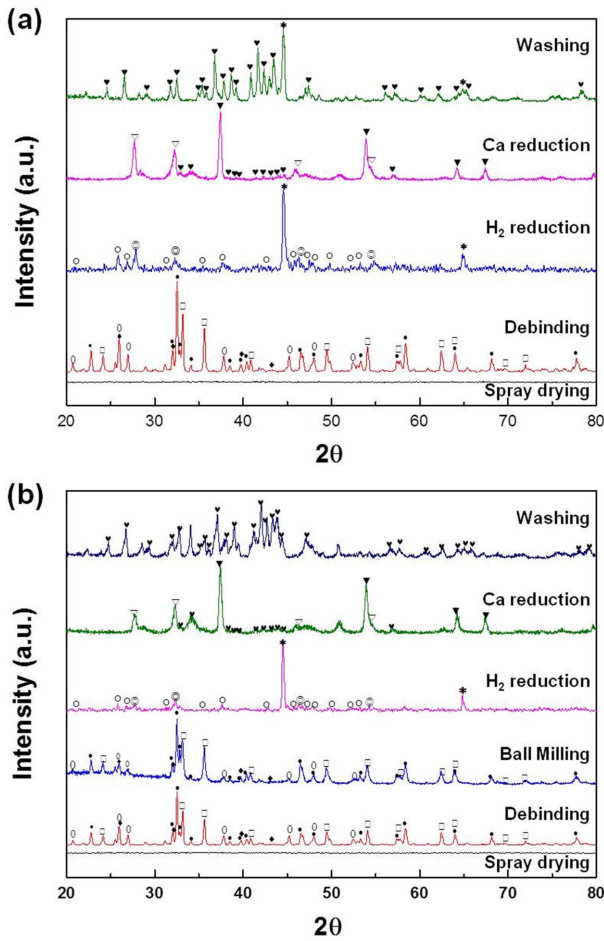


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of (a) unmilled particles and (b) milled particles during overall process. ♥:Nd₂Fe₁₄B, *:α-Fe, ∇: Ca, ▼:CaO, ◎:Nd₂O₃, ●:NdFeO₃, □:Fe₂O₃, ◇: B₂O₃, 0:NdBO₃.

또한 그림 5와 같이 Ca 환원 및 수세 공정 단계 별로 측정된 자기이력곡선에서도, 복합 산화물의 입도 차이가 자기적 특성의 변화를 초래함을 확인할 수 있었다. 즉 밀링으로 미세화된 분말 시료는 밀링하지 않은 샘플에 비해 환원-확산 공정 직후 2배 정도의 최대자기에너지적을 나타내었다($BH_{max} \sim 0.13$ MGOe). 또한 수세 후 최종 분말 시료도 밀링 공정을 거친 시료가 밀링하지 않은 시료에 비해 10배 정도 증가한 최대자기에너지적을 보였으며 ($BH_{max} \sim 1.1$ MGOe), 밀링을 하지 않았던 최종 분말시료는 연자성 물질과 유사한 특성을 보였는데 이는 앞서 α -Fe 상이 확인되었던 X선 회절패턴 결과와도 일치한다. 이론적으로 Nd₂Fe₁₄B의 결정립 크기를 단자구 크기(~ 300 nm)로 감소시킬수록 보자력이 증가하나, 실제로는 입도 감소에 따른 비표면적 증가로 표면 산화가 증가하여 자기 특성이 감소하는 경향을 보인다고 알려져 있다[8]. 그러나 본 연구에서는 미세 복합산화물 입자로 제조한 최종 합금 분말의 경우, 조대한 시료에 비하여 작은 입도를 보임에도

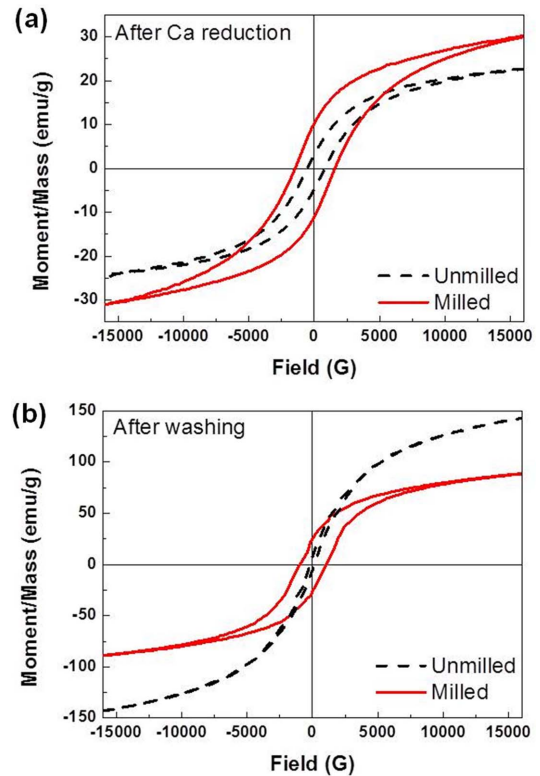


Fig. 5. Room temperature VSM of milled particles and unmilled powders after (a) Ca reduction and (b) washing for CaO removal.

불구하고 자기특성이 증가하였음을 확인하였다. 이는 밀링 공정으로 혼합 산화물 결정을 미세화 및 재 분산시킴으로써 산화물 간 또는 산화물-환원제 간 접촉 확률을 높여 Nd계 산화물의 환원 및 α -Fe 상으로의 확산 효율이 증진된 것으로 사료된다. 또한 α -Fe로의 환원반응이 수반되는 수소환원 후에도 분말의 크기에 큰 변화가 없음을 확인하였으므로, 복합 산화물의 입도 변화가 환원-확산반응에 영향을 미치며 이는 최종적으로 Nd-Fe-B 합금 분말의 물리적 특성에 영향을 미침을 확인할 수 있었다.

한편 밀링을 통하여 미분쇄된 Nd, Fe, B 산화물의 복합 분말의 입도 차이가 발생하였을 경우에는 최종 합금분말의 자기 특성에 어떠한 영향을 미치는 지를 확인하였다. 본 연구에서는 그림 2와 같이 전구체 용액의 농도를 변화시켜 분무 건조된 전구체 입자의 크기를 조절하였으며, 그 중 입도 차가 큰 10 wt%와 40 wt% 농도의 용액으로 제조된 전구체 분말을 탈염 처리 및 밀링 후 입도 변화를 관찰하였다. 그림 6과 같이 밀링 직후 10 wt% 시료는 평균 입도가 1.0 μ m(표준편차 ~ 0.3 μ m)이고 40 wt% 시료는 2.4 μ m(표준편차 ~ 0.5 μ m)로 밀링 후에도 초기 용액의 농도에 따라 분말의 입도 차가 발생하였으며, 환원-확산 및 수세 공정 후 얻어진 최종 합금분말에서도 유사한 평균 입도 값 및 분포를 나타냈다. 그림 7의 X선 회절 패턴의 측정

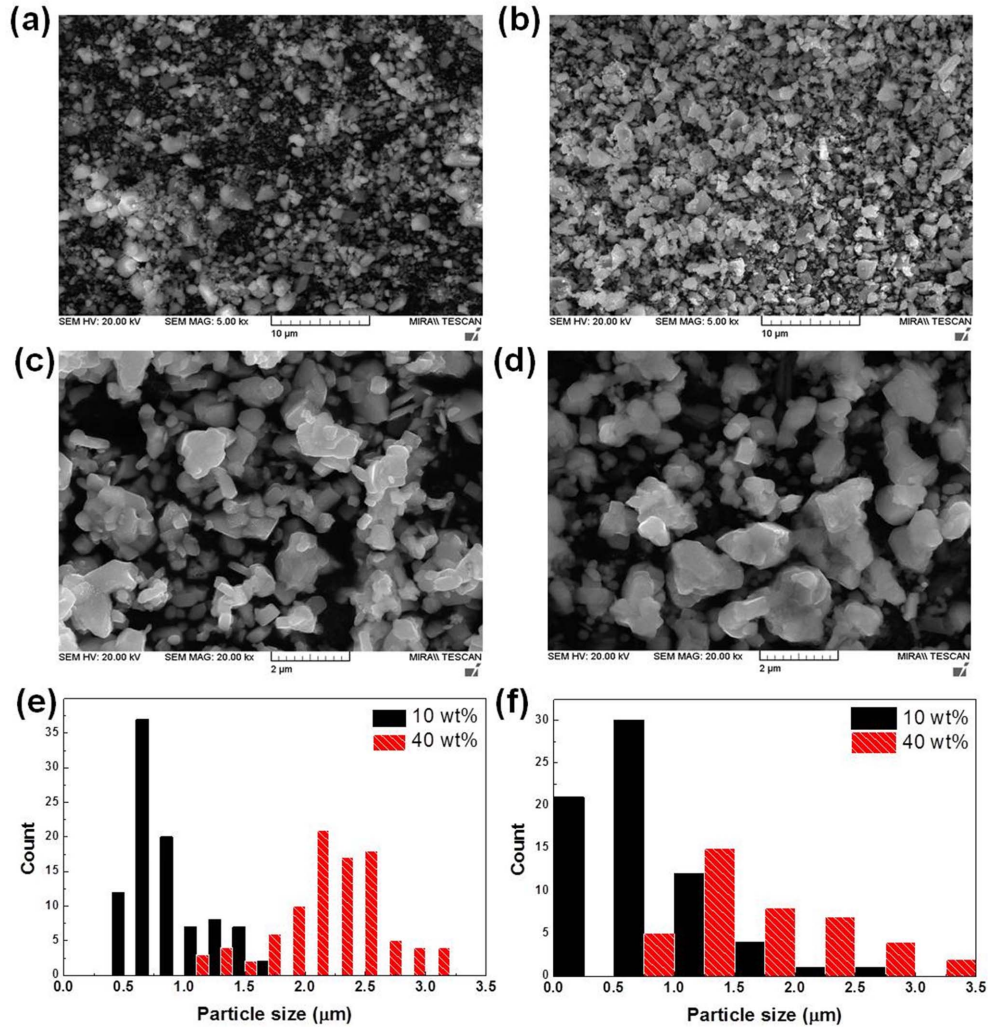


Fig. 6. SEM images of (a), (b) milled Nd-Fe-B oxide particles and (c), (d) washed Nd-Fe-B alloy powders with initial precursor concentrations of 10 wt% and 40 wt% and corresponding size distributions of (e) milled Nd, Fe, B oxide particles and (f) the Nd-Fe-B magnetic powders.

결과 두 시료 모두 α -Fe 없이 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 단일상을 나타내고 있으나, Ca 환원 공정 직후 10 wt% 시료가 40 wt%에 비해 2배정도의 최대에너지적을 보였다. 그러나 수세공정 직후 최종 Nd-Fe-B 분말의 자기특성은 10 wt% 농도의 전구체 용액으로 제조된 Nd-Fe-B 분말이 40 wt% 분말의 절반 정도로 감소한 최대에너지적을 보였다 ($\text{BH}_{\text{max}} \sim 0.5$ MGOe). 이는 환원-확산 공정 중에는 상대적으로 미세한 10 wt% 시료가 비표면적이 크므로 환원확산 공정 시 반응 효율이 좋았으나, 수세 공정에서의 산화가 상대적으로 더 발생할 수 있으므로, 최종 자기특성의 저하 현상을 가져온 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 분무 건조법을 통하여 Nd, Fe, B 전구체

입자를 제조하고 이를 환원-확산공정에 적용하여 Nd-Fe-B 자성 분말을 제조하였으며, 탈염처리 후 생성된 Nd, Fe, B 복합 산화물의 입자 크기를 변화시켜 최종 Nd-Fe-B 합금 분말의 자기적 특성의 변화를 조사하였다. 복합 산화물의 입도 제어를 위해 환원-확산 공정 전 밀링을 수행하거나 전구체 용액의 농도 조절을 실시하였으며 이에 따라 수세 후 최종 자성분말의 자기적 특성을 다음과 같이 조절하였다. 밀링을 통해 평균입도 2.4 μm 의 Nd-Fe-B 미세 분말을 제조할 수 있었고, 밀링을 하지않은 분말(평균입도 6.6 μm)에 비해 최대자기에너지적이 10배 정도 증가함을 확인하였다($\text{BH}_{\text{max}} \sim 1.1$ MGOe). 전구체 용액의 농도 조절에 따라, 최종 분말의 평균입도를 1.0 μm 수준으로 감소시킬 수 있었으나, 2.0 μm 입도의 시료 대비 1/2 정도 감소한 최대에너지적을 나타냈다($\text{BH}_{\text{max}} \sim 0.5$ MGOe). 즉 Nd, Fe, B 복합 산화물의 입자 크기에 따라 최종 Nd-Fe-B 합금 분

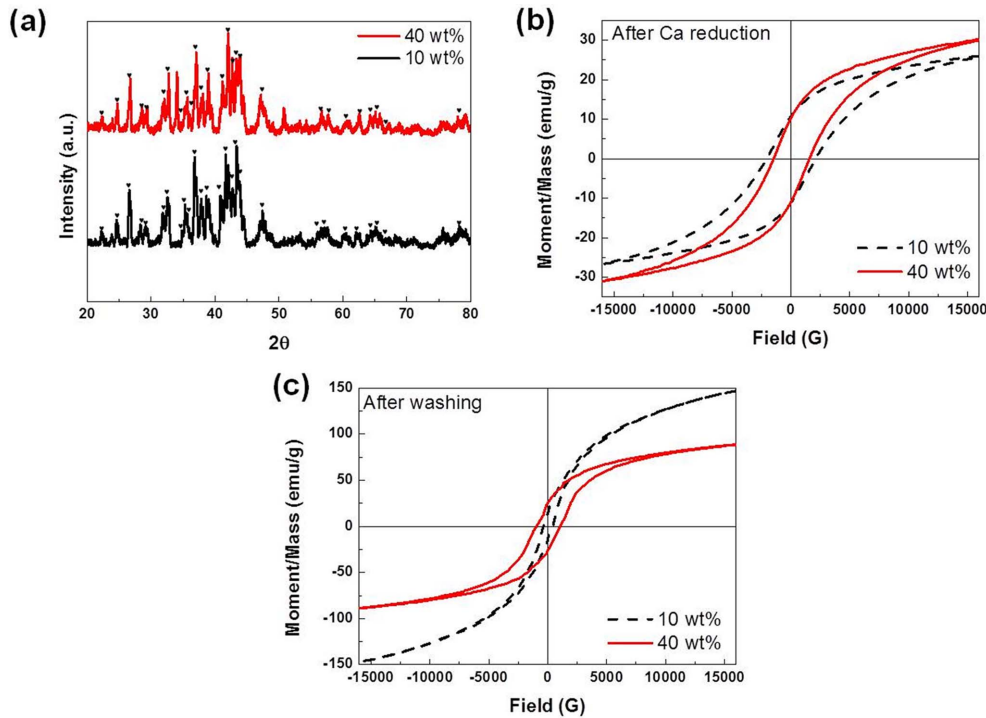


Fig. 7. (a) X-ray diffraction patterns of the Nd-Fe-B magnetic powders and room temperature VSM of the resulting powders prepared with initial precursor concentrations of 10 wt% and 40 wt% after (b) Ca reduction and (b) washing process for CaO removal.

말의 물리적 특성이 변화함을 관찰하였으며, 향후 이를 기반으로 환원-확산 공정의 최적 조건을 조사하여 표면 산화를 개선한 수세 공정에 도입한다면 보다 높은 자기 특성의 향상을 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 지경부/산업기술연구회의 융합연구사업 일환인 “국내산 합희토류광으로부터 희토류 소재 제조기술 개발사업”의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

[1] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, Y. J. Matsuura: *J. Appl. Phys.*, **55** (1984) 2083.

[2] J. G. Lee, C. J. Choi: *Trends in Metals & Materials Engineering*, **24** (2010) 4 (Korean).
 [3] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, E. F. Pinkerton: *J. Appl. Phys.*, **55** (1984) 2078.
 [4] N. C. Koon, B. N. Das: *J. Appl. Phys.*, **55** (1984) 2063.
 [5] R. E. Cech: *JOM*, **26** (1974) 32.
 [6] A. Kawamoto et al.: *IEEE Trans Magn.*, **35** (1999) 3322.
 [7] K. Ohmori, K. Shionoya: *J. Appl. Phys.*, **69** (1991) 5504.
 [8] D. C. Jiles: *Acta Mater.*, **51** (2003) 5907.
 [9] E. F. Kneller and R. Hawig: *IEEE Trans. Magn.*, **27** (1991) 3588.
 [10] R. K. Sidhu: *J. Alloys Comp.*, **346** (2002) 250.
 [11] Okajima, Y. Tsugita, T. Takechi, S. Okada: US Patent No. 4, **681** (1987) 623.
 [12] R. E. Cech, N. Y. Scotia, US Patent No. 3, **748** (1973) 193.
 [13] K. Masters: *Spray Drying Handbook*, Longman Scientific & Technical (1979) 3rd edition.